底 質 調 査 方 法

平成 13 年 3 月

※本報告書の取り扱い等については、環境省水環境部水環境管理課にお問い合わせください。

【 目　　次 】

Ⅰ　底質採取法 …… 1
1.　採取時期
2.　採取地点
2.1　概況調査
2.2　精密調査
3.　採取方法
4.　採取時に実施すべき事項
5.　採取時の試料の調製
6.　採取フローシート
Ⅱ　分析方法
1.　結果の表示 …… 5
2.　精度管理 …… 9
3.　分析試料の調製
3.1　湿試料 …… 16
3.2　風乾試料 …… 17
3.3　乾燥試料 …… 18
3.4　凍結乾燥試料 …… 19
4.　一般項目
4.1　乾燥減量 …… 20
4.2　強熱減量 …… 21
4.3　硫化物 …… 22
4.4　過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（CODsed） …… 26
4.5　窒素
4.5.1　全窒素 …… 29
4.5.1.1　中和滴定法
4.5.1.2　インドフェノール青吸光光度法
4.5.2　アンモニア態窒素 …… 37
4.5.2.1　中和滴定法
4.5.2.2　インドフェノール青法
4.5.3　亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素 …… 40
4.5.3.1　亜硝酸態窒素
4.5.3.2　硝酸態窒素
4.6　全りん …… 45
4.7　全有機炭素（TOC） …… 49
4.8　シアン化合物 …… 52
4.8.1　4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法
4.8.2　ピリジン-ピラゾロン吸光光度法
4.9　ふっ素化合物 …… 60
4.9.1　ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法
4.9.2　イオン電極法
4.9.3　イオンクロマトグラフ法
4.10　ヘキサン抽出物質 …… 69
5.　金属
5.1　カドミウム …… 71
5.1.1　電気加熱原子吸光法
5.1.2　フレーム原子吸光法
5.1.3　ICP質量分析法
5.1.4　ICP発光分光分析法
5.2　鉛 …… 85
5.2.1　電気加熱原子吸光法
5.2.2　フレーム原子吸光法
5.2.3　ICP質量分析法

5.2.4　ICP発光分光分析法
5.3　銅 …… 93
5.3.1　フレーム原子吸光法
5.3.2　ICP発光分光分析法
5.3.3　ICP質量分析法
5.3.4　電気加熱原子吸光法
5.4　亜鉛 …… 101
5.4.1　フレーム原子吸光法
5.4.2　ICP発光分光分析法
5.4.3　ICP質量分析法
5.4.4　電気加熱原子吸光法
5.5　鉄 …… 109
5.5.1　フレーム原子吸光法
5.5.2　ICP発光分光分析法
5.5.3　ICP質量分析法
5.5.4　電気加熱原子吸光法
5.6　マンガン …… 117
5.6.1　フレーム原子吸光法
5.6.2　ICP発光分光分析法
5.6.3　ICP質量分析法
5.6.4　電気加熱原子吸光法
5.7　ニッケル …… 125
5.7.1　フレーム原子吸光法
5.7.2　ICP発光分光分析法
5.7.3　ICP質量分析法
5.7.4　電気加熱原子吸光法
5.8　モリブデン …… 133
5.8.1　ICP質量分析法
5.8.2　電気加熱原子吸光法
5.8.3　ICP発光分光分析法
5.9　ひ素 …… 140
5.9.1　水素化物発生原子吸光法
5.9.2　水素化物発生ICP発光分析法
5.9.3　ICP質量分析法
5.9.4　電気加熱原子吸光法
5.9.5　ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法
5.10　セレン …… 153
5.10.1　水素化合物発生原子吸光法
5.10.2　水素化合物発生ICP発光分析法
5.10.3　電気加熱原子吸光法
5.11　アンチモン …… 159
5.11.1　水素化物発生原子吸光法
5.11.2　水素化物発生ICP発光分析法
5.11.3　電気加熱原子吸光法
5.11.4　ICP質量分析法
5.12　クロム
5.12.1　総クロム …… 168
5.12.1.1　ICP発光分光分析法
5.12.1.2　ICP質量分析法
5.12.1.3　電気加熱原子吸光法
5.12.1.4　アルカリ融解-吸光光度法
5.12.2　６価クロム（吸光光度法） …… 182
5.13　ほう素 …… 185
5.13.1　ICP発光分光分析法
5.13.2　炭酸ナトリウム融解-メチレンブルー吸光光度法
5.13.3　ICP質量分析法

5.14　水銀
5.14.1　総水銀 …… 197
5.14.1.1　硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法
5.14.1.2　硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウム分解法
5.14.1.3　硝酸-塩化ナトリウム分解法
5.14.2　アルキル水銀(Ⅱ)化合物 …… 206
5.14.2.1　アルカリ処理-トルエン抽出法
5.14.2.2　アルカリ処理-ジチゾントルエン抽出法
6.　有機化合物
6.1　揮発性有機化合物（VOC） …… 215
6.1.1　パージトラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法
6.1.2　ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法
6.2　農薬
6.2.1　農薬 …… 228
6.2.2　有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン …… 235
6.3　界面活性剤等
6.3.1　陰イオン界面活性剤 …… 243
6.3.1.1　メチレンブルー吸光光度法
6.3.1.2　直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）
6.3.2　非イオン系界面活性剤 …… 253
6.3.2.1　非イオン系界面活性剤をトータルで評価する方法（臭化エチレン分解法）
6.3.2.2　ノニルフェノールエトキシレート（高速液体クロマトグラフ法）
6.4　PCB …… 262
6.4.1　パックドカラム－ガスクロマトグラフ(ECD)法
6.4.2　キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ(ECD)法
6.4.3　キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法
6.4.4　キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法
6.5　有機スズ（TBT、TPT） …… 292
6.6　ベンゾ[a]ピレン、スチレン2量体及びスチレン3量体 …… 299
6.7　ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン …… 306
6.8　フタル酸エステル類 …… 312
6.9　アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHA） …… 306
6.10　フェノール類 …… 326
6.10.1　フェノール類
6.10.2　参考法：エチル誘導体化法
6.11　エストラジオール類 …… 339
6.11.1　メチル誘導体化・GC/MS-SIM法
6.11.2　ペンタフルオロベンジル誘導体化・GC/NCI-MS法
Ⅲ　溶出試験 …… 352
1.　溶出率の算定法
2.　総水銀

別添　ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

Ⅰ　底質採取法

1.　採取時期

底質中に含まれる物質が、水利用に悪影響を及ぼす時期を含めることを原則とし、当該水域につき水質調査が予定されている場合は、水質調査の実施時期に合わせることが望ましい(1)。

頻度は、原則年 1 回以上行うものとする。ただし、季節的変動等、考慮すべき物質については採取回数の適宜増加が望ましい(2)。

注(1)　窒素・りんについては夏季に調査することが望ましい。

注(2)　農薬については散布時期を考慮して、必要に応じて、年 2 回以上とする。

2.　採取地点

2.1　概況調査

海域、湖沼においては、調査対象水域の規模及び予想される汚染の程度に応じて均等に 2～6km メッシュで採取地点を設けるものとする。

河川及び水路においては環境基準点を基本としながら、流域の特性に合わせてサンプリング地点を適宜増加することが望ましい。

2.2　精密調査

海域、湖沼においては、調査対象水域に 200～300m メッシュで採取地点を設定するものとし、河口部等の堆積汚泥の分布状況が変化しやすい場所等においては、必要に応じて地点を増加するものとする。

河川及び水路においては、幅の広いときにあっては 50m メッシュで、幅の狭いときにあっては、流下方向 50m ごとに汚泥の堆積しやすい場所を採取地点とし、水域の状況等により適宜地点を増加する。

3.　採取方法

2 の各採取地点において、エクマンバージ型採泥器またはこれに準ずる採泥器(3)によって、原則底質表面から 10cm 程度の底質を３回以上採取し、それらを混合して試料とする。

なお、深さ方向の調査が必要な場合には、柱状試料を各層から採取することとする。表層の情報を得たい場合には、底質表面から 10cm 程度の底質を混合したものを試料とする。なお、採取は１回でも差し支えない。

注(3)　エクマンバージ型採泥器での採取が困難な場合は、これに準ずる採泥器を使用するものとし、底質の状態、採取層厚等の情報を記録する。

4.　採取時に実施すべき事項

採取日時、採取地点（図示すること）、採取方法（使用した採泥器の種類、大きさ）、底質の状態（堆積物、砂、シルト等の別、色、pH、臭気等）は直ちに観測測定し記録する。また、柱状採取の場合は、コアの深さも記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

採取地点の主な物理化学的情報等（水分、強熱減量、粒度組成、全有機炭素、硫化物等）を分析することが望ましい。

5.　採取時の試料の調製

採取試料を清浄なバット等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等がない材質（ポリエチレン製、ステンレス製等）のものを使用する）に移し、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均等に混合し、その 500～1,000g を清浄なびん、袋等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等が

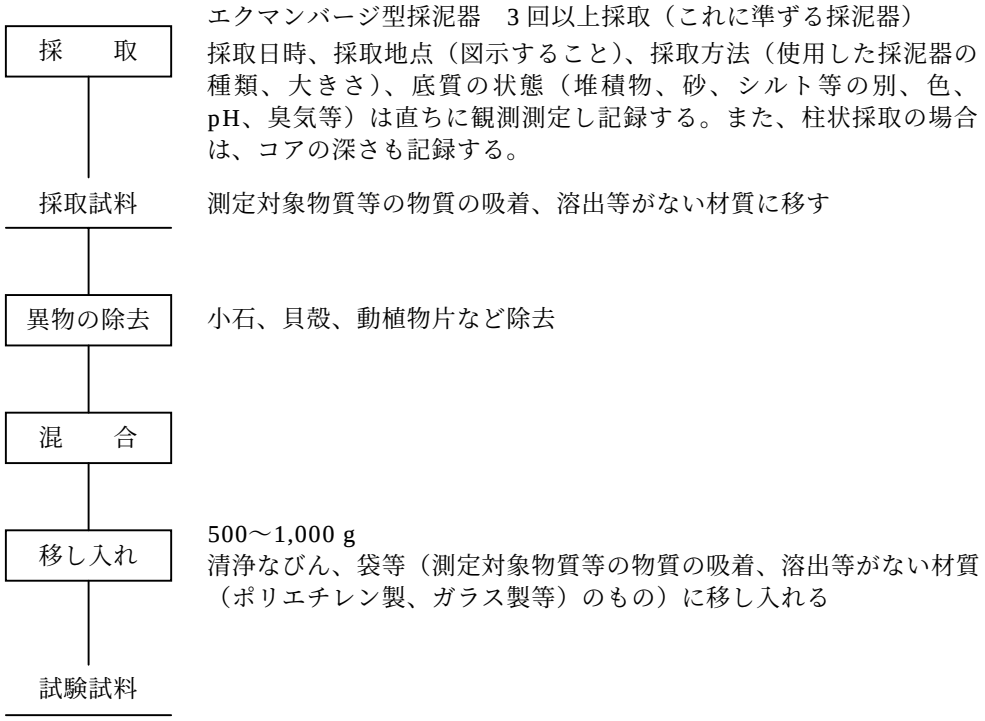
ない材質（ポリエチレン製、ガラス製等）のもの）に入れて 4℃以下に保冷して、実験室に持ち帰るものとする(4)(5)。

試料はできるだけ速やかに分析する。直ちに分析が行えない場合には、遮光した状態において4℃以下で保存することとする。

注(4)　硫化物は不安定で空気にさらされると揮散したり酸化分解されたりするので、亜鉛アンミン溶液を加え、現地で固定する。この保存方法をとった場合でも、できるだけ速やかに分析を行う。固定方法の詳細をⅡ4.3 硫化物に示す。

注(5)　揮発性有機化合物（VOC）の試料採取は、他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。採泥器で採取した試料は、採泥器内で水切りを行い、小石、貝殻、動植物片など目視できる固形物を含まないよう混和して、速やかにガラス製容器等に移し入れ空隙が残らないよう密封する。

6. 採取フローシート



表Ⅰ　分析項目別の試料容器・試料保管方法（容器のグループ分けと保管の種類分け）

分析項目	試料容器の種類[a]	固定方法	保管方法[b]
乾燥減量	P，G	無処理	4℃あるいは凍結保存
強熱減量	P，G		4℃あるいは凍結保存
硫化物	P，G[c]	亜鉛アンミンによる固定	4℃保存
COD	P，G	無処理	4℃あるいは凍結保存
窒素	P，G		4℃あるいは凍結保存
全リん	P，G		4℃あるいは凍結保存
全有機炭素	P，G		4℃あるいは凍結保存
シアン化合物	P，G		4℃あるいは凍結保存
ふっ素化合物	P，G		4℃あるいは凍結保存
ヘキサン抽出物質	G		4℃あるいは凍結保存
金属類	P，G		4℃あるいは凍結保存
クロム	P，G		4℃あるいは凍結保存
ほう素	P		4℃あるいは凍結保存
総水銀	P，G		4℃あるいは凍結保存
アルキル水銀	P，G		4℃あるいは凍結保存
揮発性有機化合物（VOC）	G[c]		4℃の冷暗所保存。試料容器をチャック付ポリエチレン袋等で密封し、逆さま（口が下向き）の状態にしておく。
農薬	G		4℃あるいは凍結保存
有機塩素系農薬　等	G		4℃あるいは凍結保存
界面活性剤等	G		4℃あるいは凍結保存
PCB	G		4℃あるいは凍結保存
有機スズ化合物	G		4℃あるいは凍結保存
ベンゾ[a]ピレン (BaP) スチレン２量体 スチレン３量体	G		4℃あるいは凍結保存
ベンゾフェノン 4－ニトロトルエン	G		4℃あるいは凍結保存
フタル酸エステル類	G		4℃あるいは凍結保存
アジピン酸ジ－2－エチルヘキシル(DEHA)	G		4℃あるいは凍結保存
フェノール類	G		4℃あるいは凍結保存
エストラジオール類	G		4℃あるいは凍結保存

注）

a)　試料容器にはポリエチレン瓶(P)またはガラス瓶(G)を用いる。新品の場合、洗剤、水道水で洗い、必要に応じて温硝酸(1+10)や温塩酸(1+5)で洗い、更に水で洗浄する。再使用はなるべく避ける。

　微量有機化合物を分析するための試料容器、ガラス瓶(G)の洗浄は次のとおりである。洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順で洗浄した後、200℃で 2 時間以上加熱し、放冷後密栓する。洗浄の際、ブラシは使用しない。

b)　分析は試料採取後直ちに行う。分析を直ちに行えない場合の保管方法を示す。

c)　空隙が残らないよう密封する。

（参考）　間隙水の抽出方法について

底質の間隙水を測定することは、その近傍の水環境を把握するために重要であるので、参考として抽出方法を記載する。

間隙水を底質から抽出する方法として、遠心分離法、加圧ろ過法、透析膜法、吸引法の 4 つに大別される。

遠心分離法、加圧ろ過法は、底質を採取してから操作を行うため、目的成分が変質する可能性がある。その点、透析膜法、吸引法は現場で直接採取できるのでその可能性が少ない。

しかし、干潟など水深のない地点では、調査時間に限定されなければ透析膜法が最善であるが、水深がある程度ある地点では、泥深があいまいになり採取者によるバラツキが起こりやすい。

このようにどの方法も一長一短があるため、測定する項目や調査目的によって抽出方法を選ぶ必要がある。

a) 遠心分離法

採取は柱状採取を行うことを前提とし、コアサンプルの上澄水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉製容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

遠心沈殿管（遠沈管）は、密栓のできるもの（ステンレス製、ポリカーボネート製、ガラス製分析に際し、汚染を受けないもの）を用い、現場泥温、3,000～5,000rpm、20 分程度（上澄水が透明になるまで）遠心分離を行う。ガラス製遠沈管を用いる場合は 3,000 回転までとし、それ以上の回転数の場合はステンレス、テフロン、ポリプロピレン製等を用いる。

遠心分離後、上澄水を速やかに密栓をすることができる容器に移し、分析はできるだけ速やかに行う。

上澄水が濁っている場合には、上澄水をあらかじめろ紙を装着したろ紙ホルダーを接続しておいたガラス製注射筒に移し、注射筒の内筒を押し、ろ液を分取し、間隙水の試料とする。

b)　加圧ろ過法

採取は柱状採取を行うことを前提とし、コアサンプルの上澄水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉性容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

内部をテフロンコーティングしたステンレス製の容器を用い、現場泥温で油圧、ガス圧もしくは、ボルト方式により加圧ろ過した溶液を間隙水の試料とする。

c)　透析膜法

蒸留水を満たした透析膜のバッグをサンプラーにセットし、堆積層に挿入する。

間隙水の濃度と平衡になるよう一定時間放置後、間隙水の試料とする。

d)　吸引法

堆積層（砂質層のみに適用）に多孔性のパイプまたはエアストーンを挿入し、浸透水を注射筒や減圧ろ過器等を用いて吸引し間隙水の試料とする。

抽出方法の詳細は、参考図書を参照

参考図書

半田暢彦：湖沼調査法，初版，古今書院，東京，1987，pp127

西条八束･三田村緒佐武：新編湖沼調査法，初版第三刷，講談社ｻｲｴﾝﾃｨﾌｨｸ，東京，1997，pp205－206

寒川喜三郎･日色和夫：最新の底質分析と化学動態，初版，技報堂出版，東京，1996，pp28－39

増澤敏行：沿岸環境調査マニュアル，初版，恒星社厚生閣，東京，1986，pp74－77

Ⅱ　分析方法

1. 結果の表示

原則として、4.1 乾燥減量の操作を行って得られた乾燥試料当たりの濃度（mg/kg、μg/kg または mg/g）で、有効数字を 2 桁とし、原則として 3 桁目以下を切り捨てる。ただし、乾燥試料当たりの計算に用いる乾燥減量は有効数字を 3 桁とする。表 1－1 に各分析項目の検出下限値を示す。

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 1

分析項目		単位	検出下限値
一般項目	乾燥減量	%	0.1**(精度)**
	強熱減量	%	0.1**(精度)**
	硫化物	mg/g	0.01
	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（ＣＯＤsed）	mg/g	0.1
	全窒素	mg/g	0.01
	アンモニア態窒素	mg/g	0.01
	亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素	mg/g	0.01
	全りん	mg/g	0.01
	全有機炭素	mg/g	0.1
	シアン化合物	mg/kg	1
	ふっ素化合物	mg/g	0.02
	ヘキサン抽出物質	mg/g	0.1
金属類	カドミウム	mg/kg	0.1
	鉛	mg/kg	0.5
	銅	mg/kg	0.5
	亜鉛	mg/kg	5
	鉄	mg/kg	5
	マンガン	mg/kg	5
	ニッケル	mg/kg	0.5
	モリブデン	mg/kg	0.5
	ひ素	mg/kg	0.2
	セレン	mg/kg	0.2
	アンチモン	mg/kg	0.2
	総クロム	mg/kg	5
	六価クロム	mg/kg	0.5
	ほう素	mg/kg	0.5
	総水銀	mg/kg	0.01
	アルキル水銀	mg/kg	0.01

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 2

分析項目		単位	検出下限値
揮発性有機化合物	ジクロロメタン	μg/kg	1
（ＶＯＣ）	四塩化炭素	μg/kg	1
	1,2-ジクロロエタン	μg/kg	1
	1,1-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	シス-1,2-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	1,1,1-トリクロロエタン	μg/kg	1
	1,1,2-トリクロロエタン	μg/kg	1
	トリクロロエチレン	μg/kg	1
	テトラクロロエチレン	μg/kg	1
	1,3-ジクロロプロペン	μg/kg	1
	ベンゼン	μg/kg	1
	クロロホルム	μg/kg	1
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	1,2-ジクロロプロパン	μg/kg	1
	p-ジクロロベンゼン	μg/kg	1
	トルエン	μg/kg	1
	キシレン	μg/kg	1
	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン(DBCP)	μg/kg	1
	スチレン	μg/kg	1
	n-ブチルベンゼン	μg/kg	1
農薬（ＧＣ／ＭＳ）	シマジン（CAT）	μg/kg	1
	チオベンカルブ	μg/kg	1
	ジクロルボス（DDVP）	μg/kg	1
	フェノブカルブ（BPMC）	μg/kg	1
	プロピザミド	μg/kg	1
	ダイアジノン	μg/kg	1
	イプロベンホス（IBP）	μg/kg	1
	フェニトロチオン（MEP）	μg/kg	1
	イソプロチオラン	μg/kg	1
	クロルニトロフェン（CNP）	μg/kg	1
	ＥＰＮ	μg/kg	1
	アトラジン	μg/kg	1
	メトリブジン	μg/kg	1
	カルバリル	μg/kg	1
	アラクロール	μg/kg	1
	エチルパラチオン	μg/kg	1
	マラチオン	μg/kg	1
	ニトロフェン	μg/kg	1
	トリフルラリン	μg/kg	1
	シペルメトリン	μg/kg	5
	エスフェンバレレート	μg/kg	5
	フェンバレレート	μg/kg	5
	ペルメトリン	μg/kg	1
	ビンクロゾリン	μg/kg	1

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 3

分析項目		単位	検出下限値
界面活性剤	陰イオン界面活性剤（MBAS）	mg/kg	1
	陰イオン界面活性剤（HPLC 法）	mg/kg	1
	非イオン界面活性剤	mg/kg	0.05
全 PCBs [GC/ECD]		mg/kg	0.01
PCB	一塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
[四重極 MS(高分解能 MS)]	二塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	三塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	四塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	五塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	六塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	七塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	八塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	九塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	十塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
有機塩素化合物	α－ＨＣＨ	μg/kg	1
	β－ＨＣＨ	μg/kg	1
	γ－ＨＣＨ（リンデン）	μg/kg	1
	δ－ＨＣＨ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＴ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＥ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＤ	μg/kg	1
	メトキシクロル	μg/kg	1
	ケルセン（ディコホル）	μg/kg	1
	アルドリン	μg/kg	1
	ディルドリン	μg/kg	1
	エンドリン	μg/kg	1
	エンドサルファンⅠ	μg/kg	1
	エンドサルファンⅡ	μg/kg	1
	ヘプタクロル	μg/kg	1
	ヘプタクロルエポキシド	μg/kg	1
	trans-クロルデン	μg/kg	1
	cis-クロルデン	μg/kg	1
	オキシクロルデン	μg/kg	1
	trans-ノナクロル	μg/kg	1
	cis-ノナクロル	μg/kg	1
	ヘキサクロロベンゼン（ＨＣＢ）	μg/kg	1
	オクタクロロスチレン	μg/kg	1
ポリ臭化ビフェニル	一臭化ビフェニル	μg/kg	1
（ＰＢＢ）	二臭化ビフェニル	μg/kg	1
	三臭化ビフェニル	μg/kg	1
	四臭化ビフェニル	μg/kg	1
	五臭化ビフェニル	μg/kg	1
	六臭化ビフェニル	μg/kg	1
	十臭化ビフェニル	μg/kg	5
ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)		μg/kg	1

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 4

分析項目		単位	検出下限値
有機スズ化合物	トリブチルスズ化合物	μg/kg	0.3
	トリフェニルスズ化合物	μg/kg	0.3
芳香族有機化合物	ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)	μg/kg	1
	スチレン２量体	μg/kg	1
	スチレン３量体	μg/kg	1
	ベンゾフェノン	μg/kg	1
	4-ニトロトルエン	μg/kg	1
フタル酸エステル類	フタル酸ジエチル	μg/kg	10
	フタル酸ジプロピル	μg/kg	10
	フタル酸ジイソブチル	μg/kg	10
	フタル酸ジ-n-ブチル	μg/kg	25
	フタル酸ジペンチル	μg/kg	10
	フタル酸ジヘキシル	μg/kg	10
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	μg/kg	25
	フタル酸ジシクロヘキシル	μg/kg	10
	フタル酸ブチルベンジル	μg/kg	10
アジピン酸エステル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHA）	μg/kg	10
フェノール類	4-t-ブチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-ペンチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-ヘキシルフェノール	μg/kg	5
	4-ヘプチルフェノール	μg/kg	5
	4-t-オクチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-オクチルフェノール	μg/kg	5
	ノニルフェノール	μg/kg	50
	ビスフェノールA	μg/kg	5
	2,4-ジクロロフェノール	μg/kg	5
	ペンタクロロフェノール	μg/kg	5
参考法：	4-t-ブチルフェノール	μg/kg	1
エチル誘導体化法	4-n-ペンチルフェノール	μg/kg	1
	4-n-ヘキシルフェノール	μg/kg	1
	4-ヘプチルフェノール	μg/kg	1
	4-t-オクチルフェノール	μg/kg	1
	4-n-オクチルフェノール	μg/kg	1
	ノニルフェノール	μg/kg	10
	ビスフェノールA	μg/kg	1
	2,4-ジクロロフェノール	μg/kg	1
	ペンタクロロフェノール	μg/kg	1
エストラジオール類	17α-エストラジオール	μg/kg	0.01
	17β-エストラジオール	μg/kg	0.01
	エチニルエストラジオール	μg/kg	0.01

2. 精度管理

(1) 精度管理の具体的な仕組みと考え方

精度管理は、分析機関内での内部精度管理と分析機関外からの外部精度管理との組み合わせによって達成されるものである。また、データの真の品質は、分析機関の認証、技術能力等によるのではなく、個々のデータの良否に基づいていることに留意する必要がある。

ダイオキシン類についてはより一層の測定精度の確保が必要なため、別途分析方法と併記して精度管理を記載した。

(2) 内部精度管理

分析機関における内部精度管理について、要素となる項目としては以下のようなものがある。

a) 標準作業手順(SOP：Standard Operation Procedure)の作成

分析機関においては以下の項目について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的で分かりやすいこと、関係者に周知徹底しておくことが必要である。

① 試料採取・運搬用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法
② 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法
③ 分析用試薬、標準物質等の準備、標準液の調製、保管及び取扱い方法
④ 底質試料における前処理操作の手順
⑤ 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順
⑥ 分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）

b) 器具、装置の性能評価と維持管理

① 標準液

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準液を用いる。

② 前処理・濃縮等

試料を分析するに際して、適切な前処理操作が必要であり、この操作の出来不出来が結果に大きく影響するので、あらかじめ添加回収の試験等(1)を実施し、添加回収率の確認を行っておく必要がある。

③ 分析機器の調整

使用する分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能になるように機器を調整する。この際、感度の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる干渉の有無や大きさ、その補正機能等、十分信頼できる分析が可能かどうか確認しておく。

c) 測定値の信頼性の評価

① 検出下限値(MDL)

試料の分析に先立ち以下の試験を行い、対象物質の検出下限値（MDL：Method Detection Limit）が得られることを確認する。得られない場合は、試料量を増やしたり、測定用試料液をより濃縮することなどで対応してもよいが、報告書には、変更した手順を記載する。

◎空試験において対象物質が検出される場合

各分析法に示した空試験を 5 回以上繰り返す。個々の測定値を試料中濃度に換算し、標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times s$$

ここで、$t(n-1, 0.05)$は、自由度$n-1$の危険率5%（片側）のt値である (表2－1)。

表 2－1　繰り返し回数とその t（n－1,0.05）

繰り返し回数	t(n－1,0.05)
5 回	2.132
6 回	2.015
7 回	1.943

ただし、空試験の測定値が高すぎたり、バラツキが大きければ、適切な MDL が算出できない。したがって、本法による MDL の算出は、次の事項の確認が前提となる。

・　後述の「②　空試験」に示したように、汚染の原因を究明して空試験値を可能な限り低減させておくこと。

・　空試験の繰り返し測定において、各測定値間のバラツキを充分に小さくし、安定化させておくこと。許容できるバラツキの目安は、“空試験値の平均値±（目標 MDL の 1/2）”以内である。

◎空試験において対象物質が検出されない場合

検量線の最低濃度の 2～5 倍(又は検出下限の 2～5 倍)になるように、各分析法に記載の溶媒などに対象物質を添加して、所定の前処理、試験溶液の作製、測定の操作を行い、個々の測定値を求める。これらの値を試料中濃度に換算し、標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL=t(n-1,0.05)\times s$$

ここで、t(n－1,0.05)は自由度 n－1 の危険率 5%（片側）の t 値である。

②　空試験

空試験は、試験溶液の作製または分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

空試験値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、検出下限値が大きくなって測定値の信頼性が低下する。したがって、空試験値は極力低減を図る。10 試料ごとに 1 回、または 1 日に 1 回（測定試料が 10 試料以下)、空試験を行う。

③　2 重測定

2 重測定は採取後から試料数の 10 試料ごとに 1 回程度の頻度で実施する。測定対象物質に対して、2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30% 以下($\left|(C_1-C_2)/\frac{(C_1+C_2)}{2}\right|\times 100 \leqq 30$)であることを確認する。測定値の差が大きいときは、その原因を精査、チェックし、再度測定する。

④　感度変化等の日常チェック

10 試料に 1 回以上、または 1 日に 1 回以上（測定試料が 10 試料以下)、対象物質の検量線の中間程度の濃度の標準液について測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認する。これを超えて変動する場合はその原因を精査し、取り除いた後、それ以前の試料について再測定する。

⑤　添加回収試験

試料と同じあるいは類似の試料を用いて、事前に対象物質について 5 回の添加回収試験を行い、添加回収率を求めておく。対象物質を水またはアセトンを用いて希釈した標準液を検出下限の 10 倍量程度を試料に添加して十分に混合した後、60 分以上放置してから添加回収試験を開始する。

d)　データの管理及び評価

①　試料採取に関する留意事項

採取された試料が調査目的に合致し、測定する試料の環境を代表するものである必要がある。

②　異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、または２重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があると判断される。したがって、再分析を行うこと等を示した。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残し、責任者に報告して、その了解のもとに、以後の再発防止に役立てることが重要である。

③　測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく

- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作
- 容器等の取り扱い及び保管の状況
- 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- 試料に関する調査項目（底質：外観、臭気、夾雑物、採取点の水深）
- 試料溶液作製条件
- 分析装置の校正及び操作
- 測定値を得るまでの各種の数値

e)　精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

①　SOP に規定されていること

・日常的点検、調整の記録（装置の校正等）

・標準物質等のメーカー及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果

②　検出下限値の測定結果

③　空試験の結果

④　試料採取、前処理操作等の回収試験の結果

⑤　分析機器の感度の変動

⑥　分析操作記録（試料採取から前処理・分析に関する記録）

(3)　外部精度管理のシステム

a)　分析機関の認証、分析機関の選定と契約条件等

b)　ラウンドロビンテストあるいはブラインドテスト等による検証

結果の公表等の透明性確保

c)　分析機関の監査・分析にかかわる資・試料の保管

d)　正確な測定

注(1) 添加回収試験の他に底質標準試料がある項目については正確さと精度を確認するために、標準試料を分析する。参考までに下に標準試料を記載する。また、表 2－2～3 に底質の標準物質の種類とその認証値・参照値をまとめた。

NIES(国立環境研究所)

NIES CRM No.2 池底質　元素

NIES CRM No.12 海底質　有機スズ化合物

NIST(米国標準技術研究所)

NIST SRM 1646a Estuarine sediment 元素

NIST SRM 2704 River sediment 元素

NIST SRM 1939 River sediment 有機化合物

NIST SRM 1941 Marine sediment 有機化合物

NRCC(カナダ国立研究所)

NRCC MESS－1 Marine sediment 元素

NRCC BCSS－1 Marine sediment 元素

NRCC PACS－1 Marine sediment 元素

NRCC CS－1,HS－1,HS－2 Marine sediment PCBs

NRCC HS－3,HS－4,HS－5,HS－6 Marine sediment 多環芳香族炭化水素

BCR(欧州共同体標準局)

BCR CRM 277 Estuarine sediment 元素

BCR CRM 320 River sediment 元素

BCR CRM 462 Coastal sediment 有機スズ化合物

IAEA(国際原子力機関)

IAEA－356 Marine sediment 元素

表 2－2　底質標準物質と元素組成

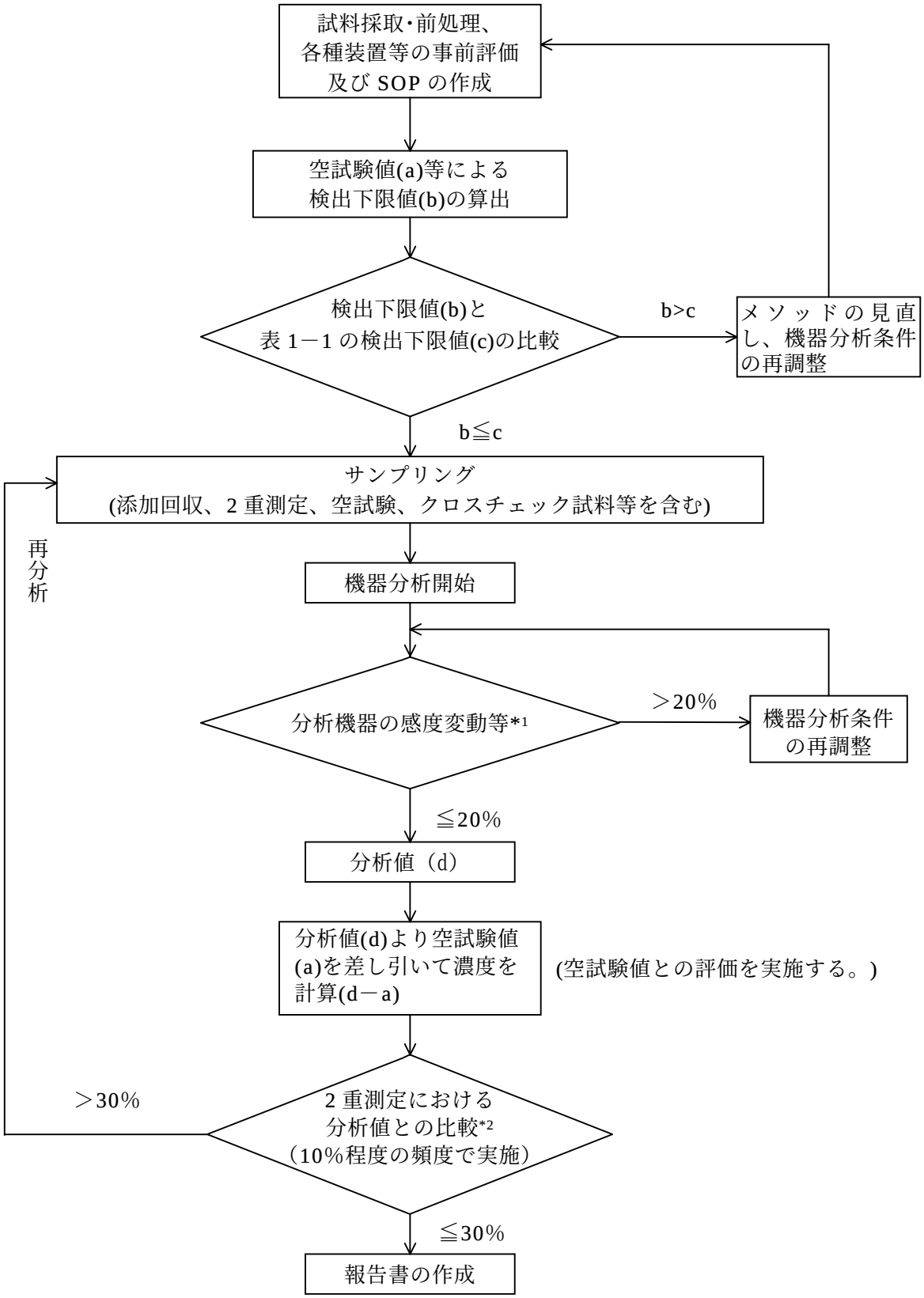
[単位：μg／g (＝ppm)]

元素	NIES		NIST		NRCC			BCR	IAEA
	No.2 Pond Sediment	No.12 Marine Sediment	1646a Estuarine Sediment	2704 Buffalo River Sediment	MESS－2 Marine Sediment	BCSS－1 Marine Sediment	PACS－1 Harbour Sediment	320 River Sediment	356 Marine Sediment
Al (%)	10.6	(7.22)	2.297	6.11				(8.2)	3.90
As	12		6.23	23.4	20.7	11.1	211	76.7	26.9
Ba		(254)	(210)	414				(531)	548
Cd	0.82	(3.0)	0.148	3.45	0.24	0.25	2.38	0.533	4.47
Ca (%)	0.81	(1.06)	0.519	2.60				(2.2)	8.87
Ce			(34)	(72)				(95)	41.5
Cr	75	(201)	40.9	135	106	123	113	138	69.8
Co	27	(16.6)	(5)	14.0	13.8	11.4	17.5	(19)	15.0
Cu	210	(104)	10.01	98.6	39.3	18.5	452	44.1	365
Ga			(5)	(15)				(20)	
Fe (%)		(4.31)	2.008	4.11	6.53			(4.5)	2.41
Hg	(1.3)	(1.16)	(0.04)	1.47	0.092		4.57	1.03	7.62
MeHg									5.46
K (%)	0.68	(1.56)	0.864	2.00				(2.5)	
La	(17)		(17)	(29)				(46)	19.3
Li			(18)	47.5	73.9				
Mg (%)		(1.46)	0.388	1.20				(2.0)	
Mn	(770)	(837)	234.5	555	365	229	470	(800)	312
Mo			(1.8)		2.85	(1.9)	12.9	(0.6)	(4.87)
Na (%)	0.57	(3.25)	0.741	0.547				(2.0)	1.39
Ni	40	(57.6)	(23)	44.1	49.3	55.3	44.1	75.2	36.9
P (%)	(0.14)		0.027	0.0998				(0.11)	
Pb	105	(101)	11.7	161	21.9	22.7	404	42.3	47
Rb	(42)	(69)	(38)	(100)					71.0
S (%)			0.352	0.397					
Sb	(2.0)		(0.3)	3.79	1.09	0.59	171	(0.6)	8.33
Sc	(28)		(5)	(12)				15.25	6.90
Se					0.72	0.43	1.09	0.214	(0.76)
Si (%)	(21)	(24.2)	40.00	29.08					
Sr	(110)	(126)	(68)	(130)	125	(96)	277		170
Th			(5.8)	(9.2)				(18)	
Ti (%)	(0.64)	(0.34)	0.456	0.457				(0.5)	(0.22)
U			(2.0)	3.13				(6)	3.20
V	(250)	(134)	44.8	95	252	93.4	127	(105)	55.5
Zn	343	(738)		438	172	119	824	142	977

注：数値は認証値、（ ）は参照値を示す。

表 2－3　有機化合物分析用の底質標準物質

	NIST River Sediment SRM 1939 (μg/kg)	NIST Marine Sediment SRM 1941a (μg/kg)	NRCC Marine Sediment HS－1 (μg/kg)	NRCC Marine Sediment HS－3 (μg/kg)
塩素系農薬				
Hexachlorobenzene		70 ±25		
α-HCH				
γ-HCH				
trans-Chlordane				
Heptachlor epoxide	510			
cis-Chlordane	220	2.33 ±0.56		
trans-Nonachlor	270	1.26 ±0.13		
cis-Nonachlor				
Oxychlordane		2.59		
Dieldrin		1.26		
2,4'-DDE		0.73 ±0.11		
4,4'-DDE	540	6.59 ±0.56		
2,4'-DDD		20		
4,4'-DDD	60	5.06 ±0.58		
2,4'-DDT				
4,4'-DDT		1.25		
PCB 化合物				
PCB 18		1.15		
PCB 26	4200±290			
PCB 28	2210±100	9.8		
PCB 31	6860	6.2		
PCB 44	1070±120	4.80 ±0.62		
PCB 49		9.5 ±2.1		
PCB 52	4480	6.89 ±0.56		
PCB 66	930	6.8 ±1.4		
PCB 95		7.5 ±1.1		
PCB 99		4.17 ±0.51		
PCB 101	820	11.0 ±1.6	1.62±0.21	
PCB 105		3.65 ±0.27		
PCB 110		9.47 ±0.85		
PCB 118	510	10.0 ±1.1		
PCB 128	100	1.87 ±0.32		
PCB 138	570	13.38 ±0.97	1.98±0.28	
PCB 149		9.2 ±1.1		
PCB 151		2.62	0.48±0.08	
PCB 153		17.6 ±1.9	2.27±0.28	
PCB 156		0.93 ±0.14		
PCB 170	110	3.00 ±0.46	0.27±0.05	
PCB 180	160	5.83 ±0.58	1.17±0.15	
PCB 187	180	7.0		
PCB 194		1.78 ±0.23	0.23±0.04	
PCB 206		3.67 ±0.87		
PCB 209		8.34 ±0.49	0.33±0.10	
PAH 化合物				
Naphthalene		1010 ±140		9.0±0.7
Biphenyl		175 ±18		
Fluorene		97.3 ±8.6		13.3±3.1
Phenanthrene	130	489 ±23		85±20
Anthracene		184 ±14		13.4±0.5
l-Methylphenanthrene		101 ±27		
Fluoranthene	190	981 ±78		60±9
Pyrene	170	811 ±24		39±9
Chrysene	51c	380 ±24		14.1±2.0
Triphenylene		197 ±11		
Benz[a]anthracene	46	427 ±25		14.6±2.0
Benzo[a]fluoranthene		118 ±11		
Benzo[b]fluoranthene		740 ±110		7.7±1.2
Benzo[k]fluoranthene		361 ±18		2.8±2.0
Benzo[e]Pyrene		553 ±59		
Benzo[a]Pyrene		628 ±52		7.4±3.6
Perylene		452 ±58		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		525 ±67		5.4±1.3
Benz[g,h,i]perlene		501 ±72		5.0±2.0
Dibenz[a,i]anthracene		74.3 ±6.8		
Dibenz[a,c]anthracene		43.1 ±3.7		
Dibenz[a,h]anthracene		73.9 ±9.7		1.3±0.5
Benzo[b]chrysene		99 ±20		
Picene		80.0 ±9.0		



*1：分析機器の感度変動は、検量線作成時の感度に対して 20%以内であること。
*2：2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30%以内であること。

3. 分析試料の調製

3.1 湿試料

(1) 器具及び装置

a) 遠心分離器

b) 2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

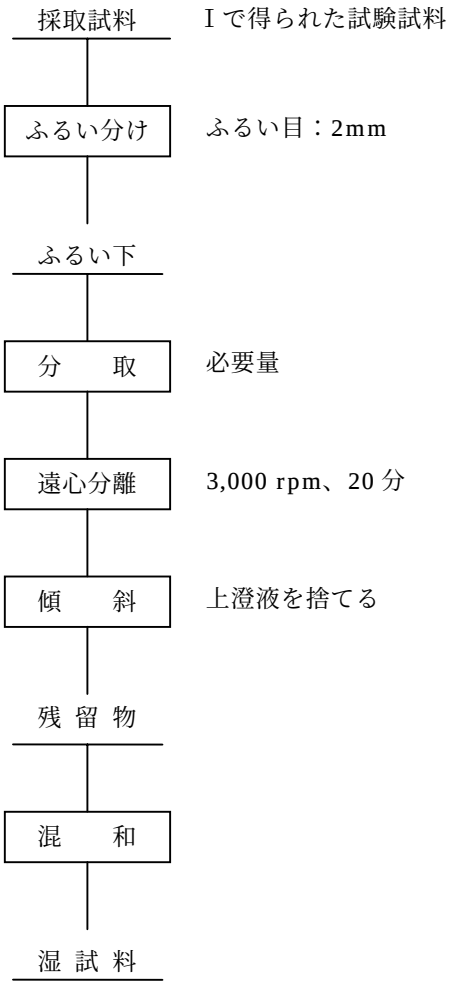
(2) 操作(1)

a) 採取試料を 2mm 目のふるいに通し、その適量を分取し、3,000rpm で 20 分間遠心分離する。

b) 上澄液を捨て、沈殿物を十分混和し湿試料とする。

注(1) 硫化物分析用の試料はこの操作を行わず、直接分析に供する。また、VOC 分析用の試料はふるいに通さず容器内の表層の水を捨て表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない底質を分析に供する。

(3) 分析フローシート



3.2　風乾試料

(1)　器具

a)　風乾用皿：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バットやガラスまたは陶磁器製の皿等がよい。

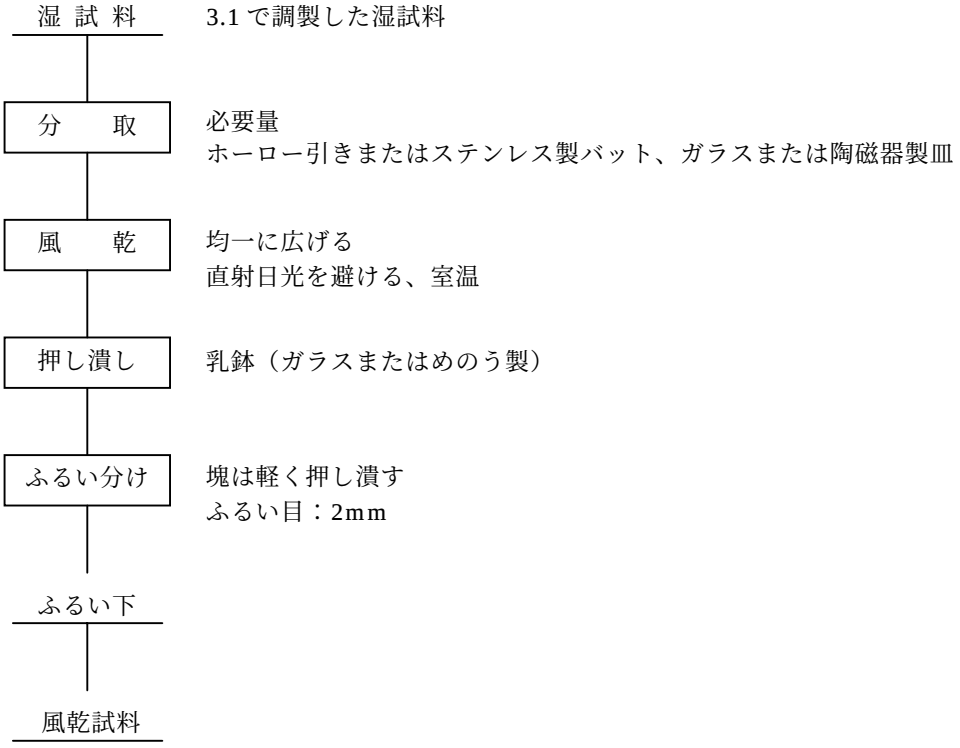
b)　2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

(2)　操作

a)　調製した湿試料の適量を清浄な風乾用皿にとり、均一に広げ、直射日光をさけ、室温で空気中の湿度と平衡になるまで乾燥（風乾）させる。

b)　風乾した試料は、塊を清浄な乳鉢（ガラスまたはめのう製）を用いて軽く押して潰してほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを風乾試料とする。

(3)　分析フローシート



3.3　乾燥試料

(1) 器具及び装置

a)　乾燥器：105～110℃に調節できるもの。

b)　試料乾燥用皿：試料を入れ 105～110℃で加熱したとき、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バットやガラスまたは陶磁器製の皿等(1)がよい。

注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように拡げて入れられる大きさのもの。

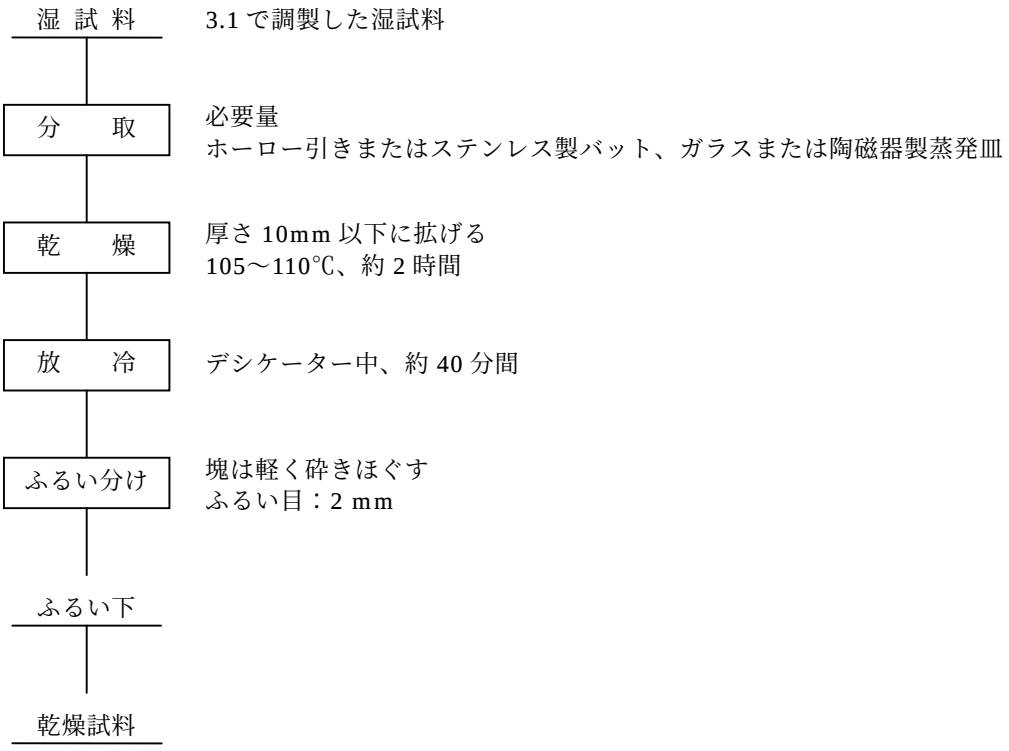
(2)　操作

a)　試料乾燥用皿に、湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに拡げる。

b)　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター(2)中で約 40 分間放冷する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを乾燥試料とする。乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

注(2)　デシケーター中には、シリカゲルまたは塩化カルシウムのいずれかの乾燥剤を用いる。

(3)　分析フローシート



3.4　凍結乾燥試料

(1) 器具及び装置

a)　凍結乾燥器

b)　凍結乾燥用容器：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。一般にはガラス製の容器等(1)を使用する。

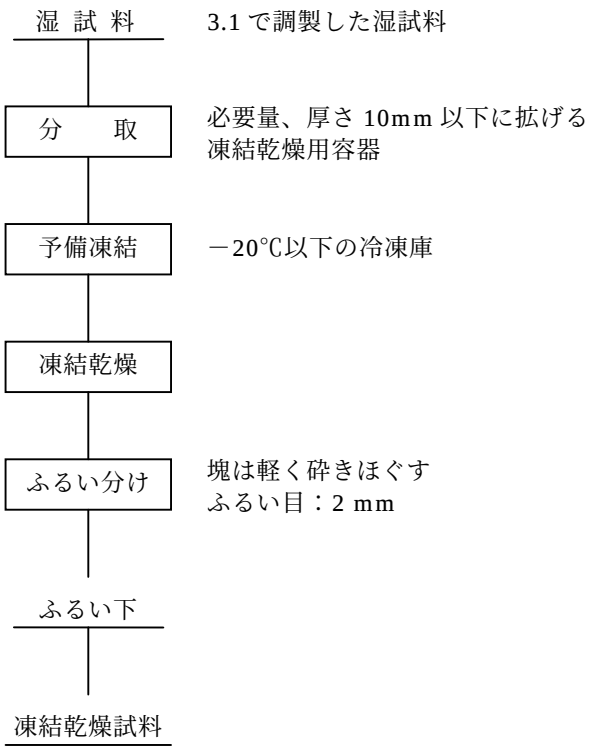
注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように拡げて入れられる大きさのもの。

(2)　操作

a)　凍結乾燥用容器に、湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに拡げ、おおよそ－20℃以下の冷凍庫で凍結する（予備凍結）。

b)　冷凍庫内で凍結した試料を凍結乾燥器にセットし、水分がなくなるまで乾燥する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを凍結乾燥試料とする。凍結乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

(3)　分析フローシート



4.　一般項目

4.1　乾燥減量

(1)　器具及び装置

a)　乾燥器：105～110℃に調節できるもの。

b)　共栓はかりびん(1)：105～110℃の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

注(1)　共栓はかりびんに代えて磁器製のるつぼを用いた場合は、乾燥減量を測定した後、強熱減量の測定を行うことができる。この場合るつぼは、4.2(1)b)に準じて質量を測定しておく。このとき試料は、厚さが 10mm 以下になるように取る。

(2)　操作

a)　遠心分離後の湿試料から 5g 以上を共栓はかりびんに取り、厚さが 10mm 以下になるように拡げ、0.001g の桁まで質量を測定する。

b)　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し 0.001g の桁まで質量を測定する。

c)　次式により乾燥減量（%）を算出する。

$$乾燥減量(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100$$

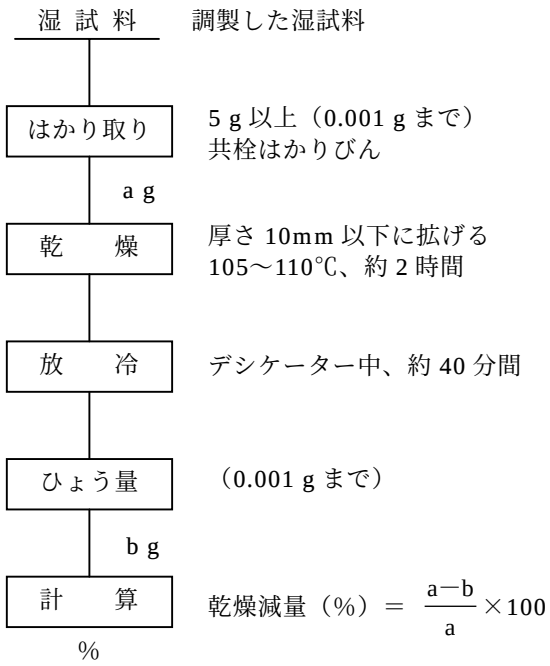
a：分取した湿試料の質量(g)

b：乾燥後の試料の質量(g)

また、含水比を算出する場合は次式による。

$$含水比(\%) = \frac{a - b}{b} \times 100$$

(3)　分析フローシート



a：分取した湿試料の質量（g）

b：乾燥後の試料の質量（g）

4.2　強熱減量

(1)　器具及び装置

a)　電気炉：600±25℃に調節できるもの。

b)　るつぼ：磁器製のもの。600±25℃で約 1 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

(2)　操作

a)　3.3(2)b)で乾燥した乾燥試料 5g 以上を磁器製のるつぼに 0.001g の桁まではかり取る。

b)　電気炉を用い 600±25℃で約 2 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定する。

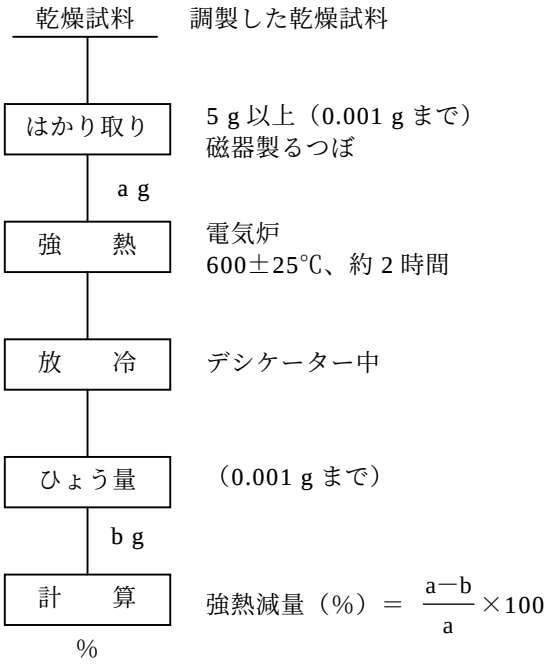
c)　次式により強熱減量（%）を算出する。

$$\text{強熱減量}(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100$$

a：分取した乾燥試料の質量(g)

b：強熱後の乾燥試料の質量(g)

(3)　分析フローシート



a：分取した乾燥試料の質量（g）

b：強熱後の乾燥試料の質量（g）

4.3　硫化物

(1)　測定方法の概要

亜鉛アンミン溶液で硫化亜鉛アンミン錯塩として現地固定(1)した後、水蒸気蒸留により硫化水素を分離し、よう素滴定法により定量する。

注(1)　固定方法は次のとおりとする。試料採取に先立って、ポリエチレンびん 300mL に亜鉛アンミン溶液を満たしておく（亜鉛アンミン溶液の調製方法はⅡ4.3(2)b)による）。採取した試料を均一に混ぜ、約 50g をポリエチレンびんにとり、亜鉛アミン溶液をあふれさせ、容器中に空隙が残らないように密栓して良く混和した後、4℃以下に保存する。

遊離の硫化物を測定する場合は、試料はフルイに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない試料を分析に供する。固定せず、中性で蒸留すれば、その測定時の状態の遊離の硫化物を測定することはできる。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　亜鉛アンミン溶液：JIS K 8953 に規定する硫酸亜鉛七水和物 5g を水約 500mL に溶かし、これに JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 6g を水約 300mL に溶かした溶液を加える。

次いで JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム 70g をかき混ぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全に溶かし、水を加え 1L とする。

c)　酢酸亜鉛溶液(100g/L)：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水に溶かして 100mL とする。

d)　よう素溶液(10mmol/L)：JIS K 8920 に規定するよう素 1.27g を JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 5g とともに、約 50mL の水に溶かし、水を加えて 1L とする。

e)　0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加えた後、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、 a：よう素酸カリウムの量(g)
b：よう素酸カリウムの純度(%)
x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)
0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

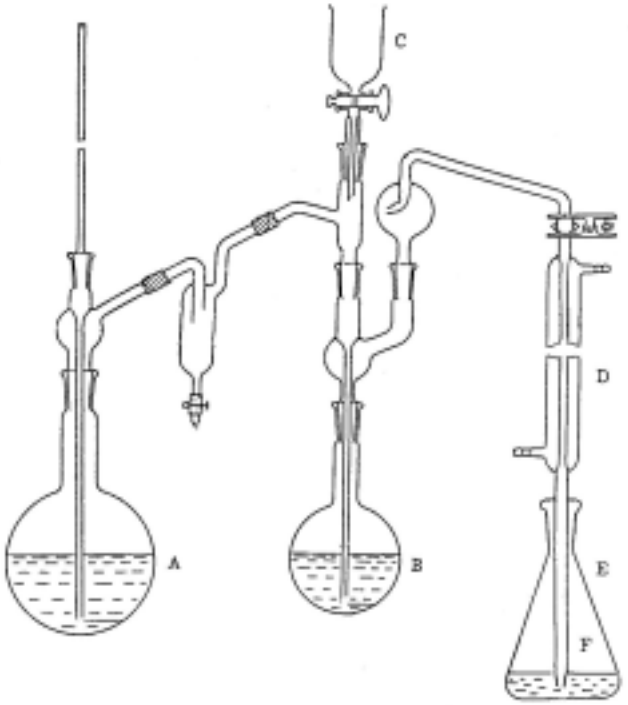
f)　10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 20mL を全量フラ

スコ 200mL にとり、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製し、12 時間経過したものは使用しない。ファクターは、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のものを用いる。

g)　でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中に、かき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

図 4.3－1 に示すような蒸留装置を用いる。冷却器の管の先端には、先を細長く引いたガラス管をゴム管で連結し、交換できるようにする。水蒸気発生フラスコは丸底フラスコ 1L、蒸留フラスコは丸底フラスコ 300～500mL、受器は三角フラスコ 200mL を用いる。



A：水蒸気発生フラスコ 1L
B：蒸留フラスコ 300mL
（または 500mL）
C：注入漏斗
D：冷却器
E：三角フラスコ 200mL
F：ガラス管

図 4.3－1　蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作

a)　現地固定した試料を良く混和した後、その一部を孔径約 1μm のガラス繊維ろ紙(2)を用いて手早く吸引ろ過し、ろ紙上の残留物の適量を(3) 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 300～500mL にはかり取る (4)(5)。

b)　別にろ紙上の残留物について　4.1 乾燥減量により乾燥減量(%)を測定する。

c)　a)の蒸留フラスコ 300～500mL に水 20～30mL を加えて混和する。

d)　受器に酢酸亜鉛溶液(100g/L)20mL を入れ、ガラス管の先端を受液中に浸す。

e)　注入漏斗から硫酸(1+5)5mL を加えた後、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送って水蒸気蒸留を行う。

f)　受器の内容液が約 100mL になったら、ガラス管の先端を内容液から離して蒸留を止める(6)。

g)　ガラス管をはずして受器に入れる(7)。これを試験溶液とする。

h)　別に水 30mL を用いて c)～g)の操作を行う。これを空試験溶液とする。

注(2)　ろ過は分離型ろ過器を用いて行い、ろ紙はあらかじめ水で良く洗浄しておく。

注(3)　湿泥で 2～5g を目途に採取する。

注(4)　ろ過により空気にさらされるので、手早く操作して硫化物の消失を防ぐ。

注(5)　試料が砂質の時は突沸することがあるので、フラスコ容量の大きいものを用いる。

注(6)　留出速度 2.5～3mL/min で蒸留を行う。留出速度が速すぎると硫化水素が完全に吸収されない。特に蒸留開始時は留出速度を遅くして損失を防ぐ。

注(7)　ガラス管は 1 回ごとに交換する。留出過程でガラス管に付着した硫化物は、滴定操作において塩酸酸性にすれば溶解するので、一緒に滴定する。

(5)　測定

a)　(4)で調製した試験溶液によう素溶液(10mmol/L)25mL、塩酸(1+1)2mL を加えて良く振り混ぜる[(8)]。

b)　残ったよう素を 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、よう素の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液約 1mL を加え、よう素でんぷんの青色が消えたときを終点とする[(9)]。

c)　空試験は(4)で調製した空試験溶液について a)～b)の操作を行う[(10)]。

d)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硫化物の濃度(mg S/g)を算出する。

$$S = (b - a) \times f \times 0.1603 \times \frac{1}{W}$$

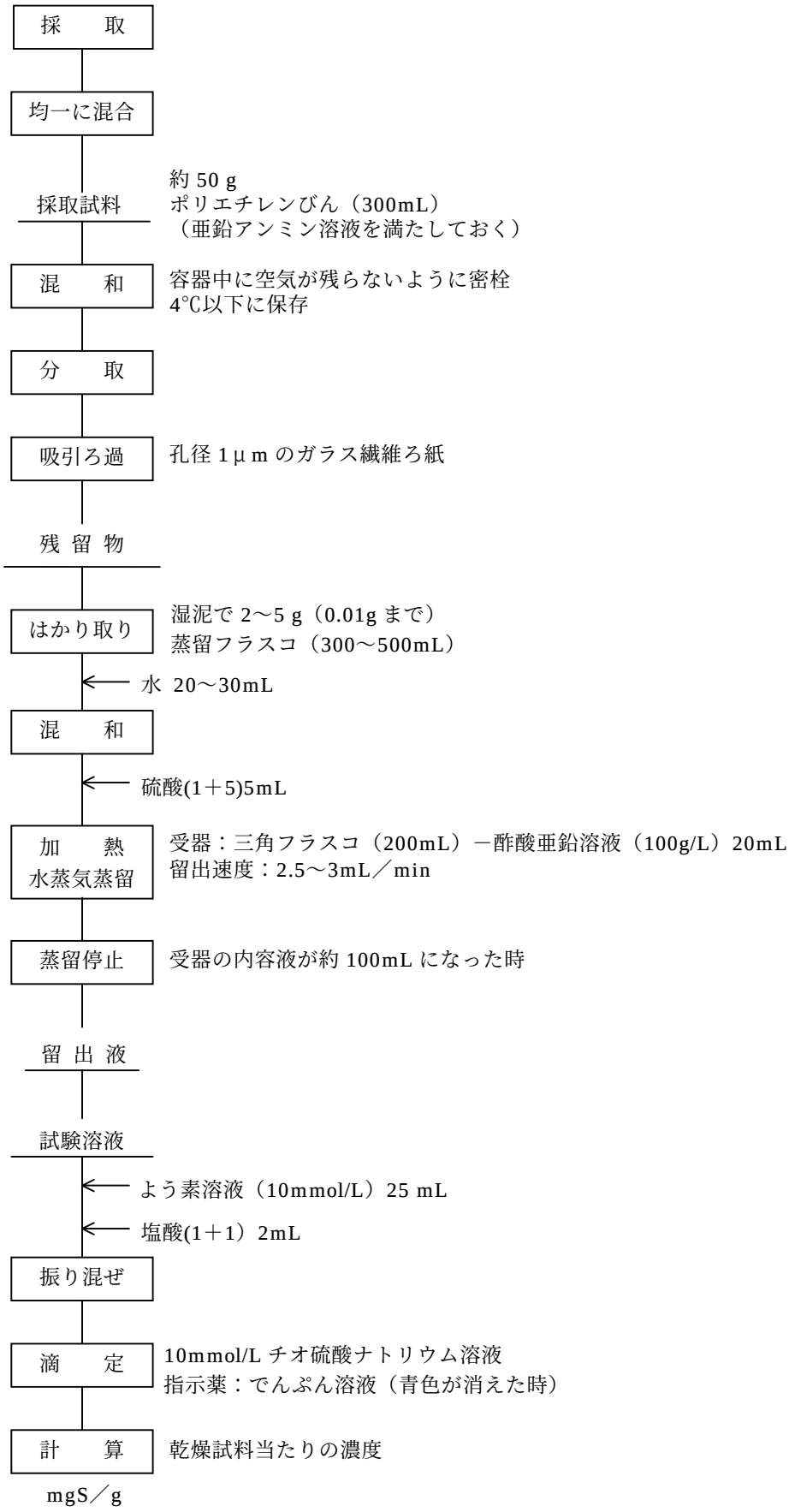
ここで、 S：硫化物態硫黄(mg S/g)
a：試料の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：(4)a)ではかりとった試料量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.1603：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の硫化物態硫黄相当量(mg)

注(8)　よう素溶液を加えてから塩酸を加える。逆に行うと硫化水素として損失するおそれがある。

注(9)　硫化物が多量に含まれる場合は、よう素溶液(0.1mol/L)及びチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いる。

注(10) 空試験は蒸留操作を省き、滴定のみでもよい。

(6)　分析フローシート


採　取
均一に混合
約 50 g
採取試料
ポリエチレンびん（300mL）
（亜鉛アンミン溶液を満たしておく）
混　和
容器中に空気が残らないように密栓
4℃以下に保存
分　取
吸引ろ過
孔径 1μm のガラス繊維ろ紙
残 留 物
はかり取り
湿泥で 2～5 g（0.01g まで）
蒸留フラスコ（300～500mL）
水 20～30mL
混　和
硫酸(1＋5)5mL
加　熱
水蒸気蒸留
受器：三角フラスコ（200mL）－酢酸亜鉛溶液（100g/L）20mL
留出速度：2.5～3mL／min
蒸留停止
受器の内容液が約 100mL になった時
留 出 液
試験溶液
よう素溶液（10mmol/L）25 mL
塩酸(1＋1）2mL
振り混ぜ
滴　定
10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液
指示薬：でんぷん溶液（青色が消えた時）
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgS／g
（別に残留物から乾燥減量(%)を測定）

4.4　過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（ＣＯＤsed）

(1)　測定方法の概要

試料をはかり取り、アルカリ性溶液とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱により消費される過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)の量から、CODsed 値を求める。

(2)　試薬

a)　過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.2g を平底フラスコにとり、水 1,050～1,100mL を加えて溶かす。これを 1～2 時間静かに煮沸した後、16 時間以上放置する。上澄液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する（ろ過前後に水洗いしない）。ろ液は約 30 分間蒸気洗浄した着色びんに入れて保存する。

b)　しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)：JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 6.7g を水に溶かして 1L とする。

c)　でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

d)　よう化カリウム溶液(100g/L)：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 10g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。

e)　0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加え、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、　a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

(3)　前処理操作及び測定

a)　3.1 湿試料(1)の適量(2)を三角フラスコ 300mL(3)に 0.01g の桁まではかり取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 100mL、水酸化ナトリウム溶液(300g/L)5mL を加え、良く振り混ぜる。

b)　沸騰水浴中に入れ、30 分間加熱する(4)。

c)　加熱終了後、直ちにしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)(5)を正確に 100mL、硫酸(3+7)10mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を褪色させ、室温まで冷却する。

d)　三角フラスコの内容物を共栓付メスシリンダー500mL に水で洗い流し、水を標線まで加え、良く振り混ぜる。

e) 乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液 100mL を三角フラスコ 300mL にとり、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 10mL 加え、かき混ぜながら数分間放置する(6)。

f) よう化カリウム溶液(100g/L)5mL を加えて振り混ぜる。

g) 遊離したよう素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったら、指示薬としてでんぷん溶液 1mL を加え、よう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定を続ける。

h) 空試験は試薬だけを用いて、a)～g)の操作を行う。

i) 別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/ｇ)を算出する。

$$\mathrm{CODsed} = (b-a) \times f \times 0.800 \times \frac{500}{100} \times \frac{1}{W}$$

ここで、 CODsed：過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/g)
a：試料の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.800：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

注(1) 乾燥により CODsed 値が変化するおそれのない試料では、3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) 試料の採取量によって分析値が大きく変動するため、試料は最初に加えた過マンガン酸カリウムの 40～60%が加熱中に消費されるように採取する。このため、あらかじめ試料を段階的にとり、予備試験を実施する。被酸化性物質の量が少ない場合の採取量は最大 10g でよい。

また、試料が塊状である場合は、少量の水を加えガラス棒で良く解きほぐし、均一に分散させる。

注(3) 三角フラスコの容量、形状により分析値が変化するので、注意する。

注(4) 試料加熱時の水浴は常に沸騰状態を維持し、試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ。

注(5) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)よりしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)の濃度を、やや濃くしておく。

注(6) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)10mL を加えても全部消費されて、過マンガン酸カリウムの色が消失した場合には、更に 10mL 追加する。この場合、空試験においても過マンガン酸カリウム(20mmol/L)20mL を用いる。

備考 1. c)以下の操作を次のように行ってもよい。ただし、滴定の終点が不鮮明な場合は、この方法は用いない。

操作

b)で得られた加熱終了後の溶液に、直ちによう化カリウム溶液(100g/L)25mL を加えて振り混ぜた後、室温まで冷却する。

次に、硫酸(3+7)10mL を加えて振り混ぜた後、遊離したよう素を 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定操作は、溶液の茶褐色が薄くなったら指示薬としてでんぷん溶液を 2mL 加え、よう素でんぷんの青色が消え、灰色となった点を終点とする。

空試験は試薬だけを用いて同様に操作をする。

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/ｇ)を算出する。

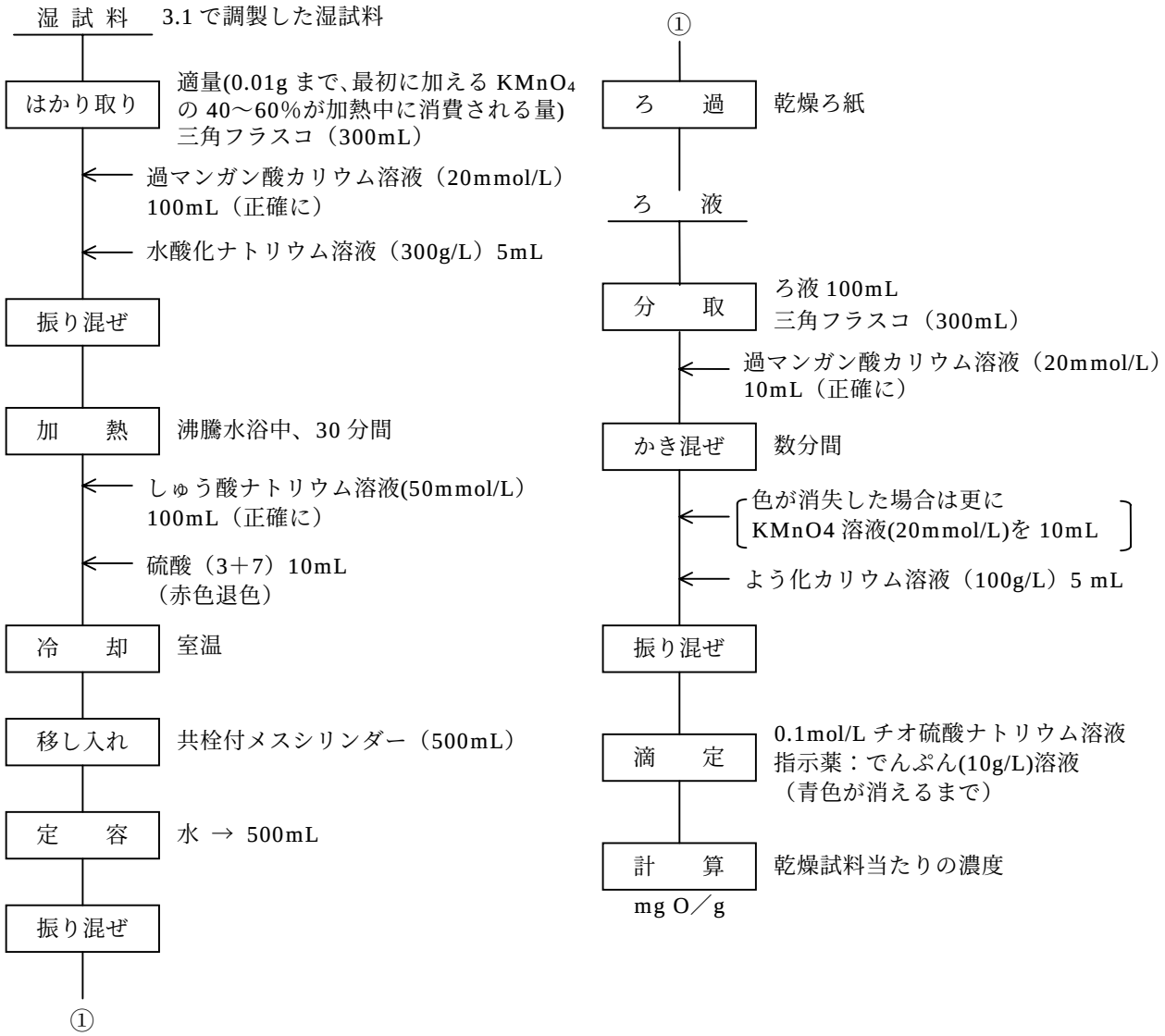
$$CODsed = (b-a) \times f \times 2.00 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 a：試料の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
2.00：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

備考 2. CODsed 試験は反応条件により分析値が変動するので注(2)～(4)を守らなければならない。その場合でも、一定した分析値が得にくい試料もある。

(4) 分析フローシート

［よう素滴定法］



4.5　窒素

4.5.1　全窒素

4.5.1.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、全窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、中和滴定法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　25mmol/L 硫酸：JIS K 8951 に規定する硫酸約 1.4mL をあらかじめ水 100mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1L とする。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱した後、デシケーター中で放冷する。その 0.5300g を 0.001g の桁まではかりとり、水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をビーカーにとり、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 3～5 滴を加えた後、この硫酸(25mmol/L)で滴定する。溶液の色が灰紫になったら、煮沸して二酸化炭素を追い出し、冷却後、溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。次の式によって 25mmol/L 硫酸のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.002650}$$

ここで、 a：炭酸ナトリウムの量(g)
b：炭酸ナトリウムの純度(%)
x：滴定に要した硫酸(25mmol/L)(mL)
0.002650：25mmol/L 硫酸 1mL の炭酸ナトリウム相当量(g)

c)　硫酸カリウム：JIS K 8962 に規定するもの。

d)　硫酸銅(Ⅱ)五水和物：JIS K 8983 に規定するものを粉末にしたもの。

e)　ほう酸溶液（飽和）：JIS K 8863 に規定するほう酸 50g に水 1L を加えて振り混ぜ、その上澄液を用いる。

f)　メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液：JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.02g と JIS K 8840 に規定するブロモクレゾールグリーン 0.10g とを JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100mL に溶かす。

g)　水酸化ナトリウム溶液(500g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 250g を水に溶かして 500mL とする。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

蒸留装置：図 4.5.1－1 に一例を示す。

(4)　前処理操作

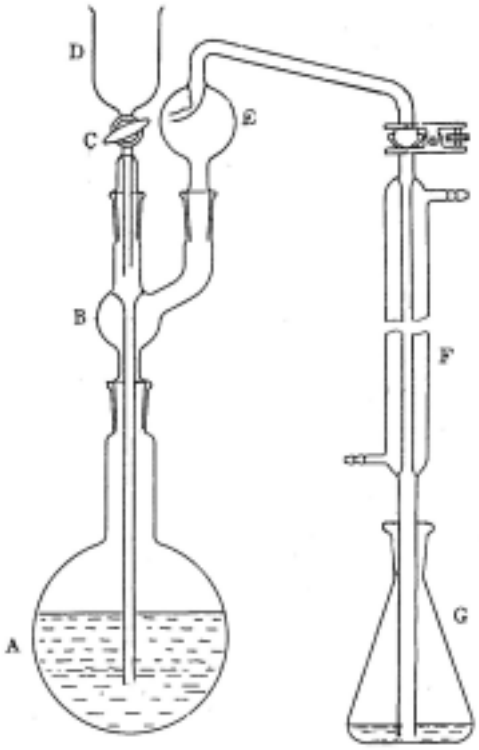
a)　3.1 湿試料の適量(1)を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でケルダールフラスコ 200mL に移す。

b)　これに硫酸 10mL、硫酸カリウム 5g 及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物 2g を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させ、引き続き 30 分間強熱して有機物を分解する。

c)　放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜる。不溶解物が沈降するのを待って傾斜法により上

澄液を全量フラスコ 200mL に移す。ケルダールフラスコの内壁及び不溶解物を水で洗浄し、再び傾斜法により上澄液を全量フラスコ中に合わせる。この操作を繰り返した後、水を標線まで加える。

d) この中から適量を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。



A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：コック
D：注入ロート
E：トラップ球
F：リービッヒ冷却器 300mm
G：受器、三角フラスコ 500mL

図 4.5.1－1　蒸留装置（一例）

e) 蒸留フラスコを図 4.5.1－1 のように連結し、ほう酸溶液（飽和）50mL を入れた三角フラスコ 500mL を受器に用い、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加えておく。

f) 蒸留フラスコ上部の漏斗から水酸化ナトリウム(500g/L)を適量(2)加えた後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 5～7mL/min で蒸留を行う(3)。

g) 約 140mL が留出したら蒸留を止める。

h) 冷却器とトラップ球を取り外し、冷却器の内管及びトラップ球の内外を少量の水で洗う。洗液は受器の三角フラスコ 500mL に合わせる。これを試験溶液とする。

i) 別に水 30mL をとり、b)～h)の操作を行い、空試験溶液とする。

注(1) 窒素として 0.00023～0.03g を含むように取る。風乾により窒素の値が変化するおそれのない試料では 3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) d)での分取量 100mL 当たり水酸化ナトリウム(500g/L)を 20mL の割合で加える。

注(3) 冷却器の管の先端は、常に液面下 15mm 以上保つようにする。

備考 1. 蒸留法として水蒸気蒸留法を用いてもよい。その場合は、図 4.5.1－1 の蒸留フラスコに水蒸気を送るような装置を組み立て、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送り、留出速度 3～5mL/min で蒸留し、約 140mL が留出したら水蒸気を止める。

(5)　測定

a)　試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。

b)　別に空試験として、空試験溶液について a)の操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。

c)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

備考 2.　中和滴定法において、試験溶液中のアンモニウムイオンの濃度が低い場合は、25mmol/L 硫酸の代わりに 10mmol/L 硫酸溶液[(4)]を用いてもよい。この場合、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.280 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：10mmol/L 硫酸溶液のファクター[(5)]
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.280：10mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

注(4)　(2)b) 25mmol/L 硫酸 100mL を全量フラスコ 250mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

注(5)　(2)b) 25mmol/L 硫酸溶液のファクターを用いる。

備考 3.　蒸留の捕集溶液を(2)e)のほう酸溶液(飽和)の代わりに硫酸(25mmol/L)を用いてもよい。この場合は次のように操作する。

三角フラスコ 500mL に硫酸(25mmol/L) [(6)] 50mL を正しく加え、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、(4)f)～h)の操作を行う。

次に、50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液[(7)]で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。別に空試験として、空試験溶液についてこの操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。更にこれとは別に硫酸(25mmol/L)50mL を正しく三角フラスコにとり、水 150mL を加え、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、以下試験溶液の場合と同様に滴定を行い、硫酸(25mmol/L)に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液の mL 数を求める。

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃

度(mgN/g)を算出する。

$$N = (b - a) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)

b：硫酸(25mmol/L)50mL に相当する 50 mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

a：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

f：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

0.700：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL の窒素相当量(mg)

注(6) (2)b) 25mmol/L 硫酸の標定は行わずに用いる。

注(7) 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液：水約 30mL をポリエチレンびんにとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄液 2.5mL をとり、全量フラスコ 1,000mL に入れ、炭酸を含まない水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥する。その 1g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。その 20mL を三角フラスコ 300mL にとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(1g/L) [JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1g をエタノール(95)に溶かし、水で 100mL とする。] 3～5 滴を加え、この 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が緑になったときを終点とする。次の式によって 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.004855}$$

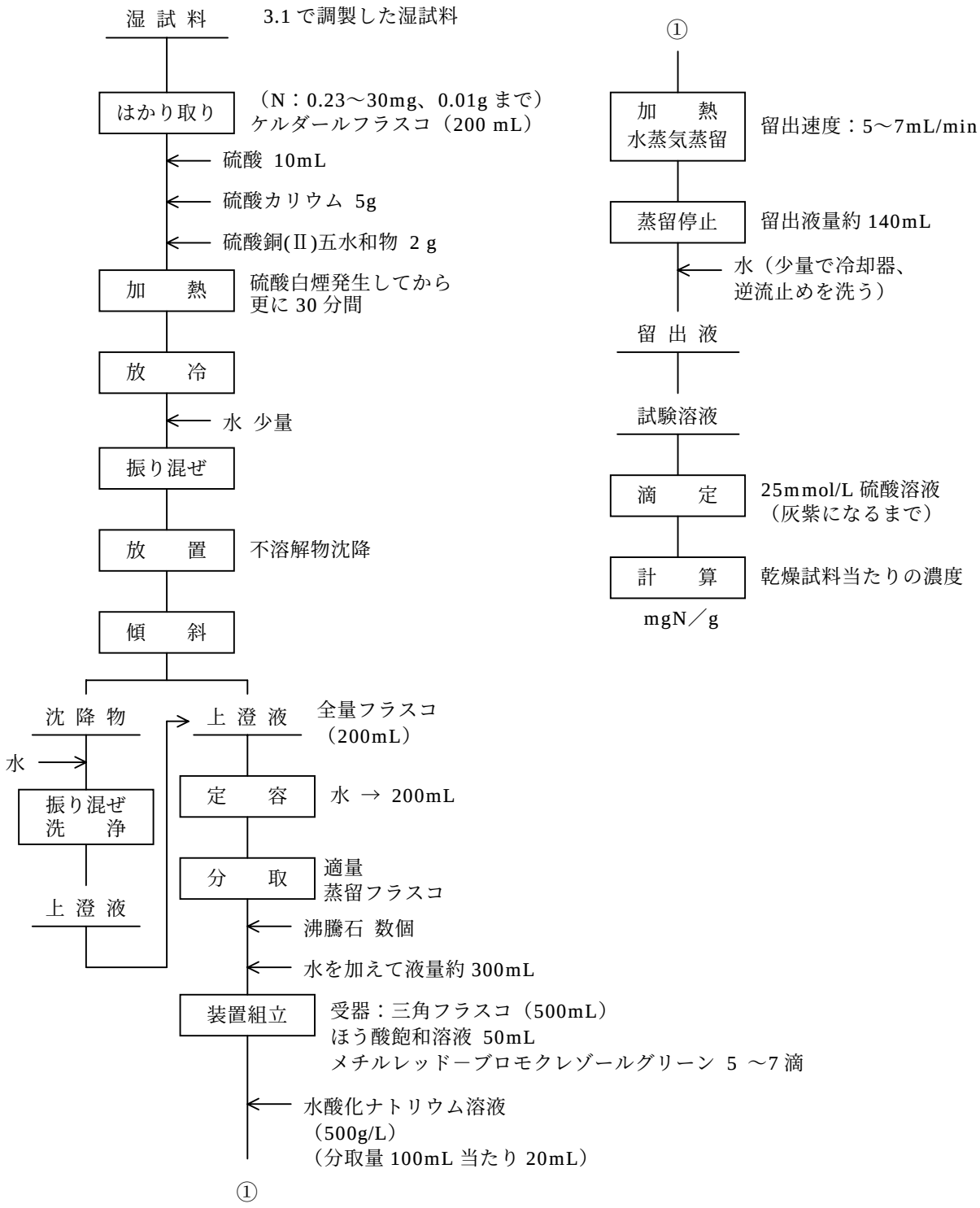
ここで、 a：アミド硫酸の量(g)

b：アミド硫酸の純度(%)

x：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

0.004855：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL のアミド硫酸相当量(g)

(6) 分析フローシート


湿 試 料
3.1 で調製した湿試料
はかり取り
（N：0.23～30mg、0.01g まで）
ケルダールフラスコ（200 mL）
硫酸 10mL
硫酸カリウム 5g
硫酸銅(Ⅱ)五水和物 2 g
加　熱
硫酸白煙発生してから
更に 30 分間
放　冷
水 少量
振り混ぜ
放　置
不溶解物沈降
傾　斜
沈 降 物
上 澄 液
全量フラスコ
（200mL）
水
振り混ぜ
洗　浄
上 澄 液
定　容
水 → 200mL
分　取
適量
蒸留フラスコ
沸騰石 数個
水を加えて液量約 300mL
装置組立
受器：三角フラスコ（500mL）
ほう酸飽和溶液 50mL
メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン 5 ～7 滴
水酸化ナトリウム溶液
（500g/L）
（分取量 100mL 当たり 20mL）
①
①
加　熱
水蒸気蒸留
留出速度：5～7mL/min
蒸留停止
留出液量約 140mL
水（少量で冷却器、
逆流止めを洗う）
留 出 液
試験溶液
滴　定
25mmol/L 硫酸溶液
（灰紫になるまで）
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgN／g

4.5.1.2　インドフェノール青吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、全窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、インドフェノール青吸光光度法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硫酸カリウム：**4.5.1.1(2)c)による。

c)　**硫酸銅(Ⅱ)五水和物：**4.5.1.1(2)d)による。

d)　**ほう酸溶液（飽和）：**4.5.1.1(2)e)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(500g/L)：**4.5.1.1(2)g)による。

f)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液は使用時に調製する。

g)　**ナトリウムフェノキシド溶液：**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)55mL をビーカーにとり、冷水中で冷却しながら JIS K 8798 に規定するフェノール 25g を少量ずつ加えて溶かす。放冷後、JIS K 8034 に規定するアセトン 6mL を加え、水で 200mL とする。10℃以下の暗所に保存し、5 日間以上経過したものは使用しない。

h)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）：**次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）の有効塩素の濃度を求め(8)、有効塩素が約 10g/L になるように水で薄める。使用時に調製する。

i)　**窒素標準液(1mgN/mL)：**JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウムをデシケーター［JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム(乾燥用)を入れたもの］中に 16 時間以上放置し、その 3.82g をとり、水に溶かして全量フラスコ 1,000mL に移し入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

j)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)：**窒素標準液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(8)　次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）10mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。この 10mL を共栓三角フラスコ 300mL にとり、水を加えて約 100mL とする。よう化カリウム 1～2g 及び酢酸(1+1)6mL を加えて密栓し、良く振り混ぜて暗所に約 5 分間放置した後、50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。別に空試験として水 10mL をとり、同じ操作を行って滴定値を補正する。次の式によって有効塩素量を算出する。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1000}{V} \times 0.001773$$

ここで、 N：有効塩素量(g/L)

a：滴定に要した 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f： 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

0.001773：50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の塩素相当量(g)

V：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）(mL)

(3)　器具及び装置

a)　**蒸留装置：**4.5.1.1(3)による。

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

a)　4.5.1.1(4)a)～d)による分解操作を行い、分解液を作製する(9)。

b)　蒸留フラスコを図 4.5.1－1 のように連結し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、ほう酸溶液（飽和）50mL(10)を入れる。

c)　4.5.1.1(4)f)～h)の操作を行う。ただし、洗液は受器の共栓メスシリンダー200mL に合わせ、水を 200mL の標線まで加え、試験溶液とする。

d)　別に水 30mL をとり、4.5.1.1(4)b)～d)、4.5.1.2(4)b)～c)の操作を行い、空試験溶液とする。

注(9)　窒素として 0.032mg 以上を含むように試料を取る。

注(10) ほう酸溶液の代わりに硫酸(25mmol/L)50mL を用いてもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：630nm

b)　検量線

窒素標準液を段階的に（窒素として 0.004～0.08mg）全量フラスコ 50mL に取り、水を加えて約 25mL とし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（窒素として 0.004～0.08mg を含む。）を全量フラスコ 50mL にとり、水を加えて約 25mL とする。

②　ナトリウムフェノキシド溶液 10mL を加え振り混ぜる。

③　次亜塩素ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）5mL を加え、水を標線まで加え、栓をして振り混ぜる。

④　液温を 20～25℃に保って約 30 分間放置する(11)。

⑤　この溶液の一部を吸収セルに移し、波長 630nm 付近の吸光度を測定する。

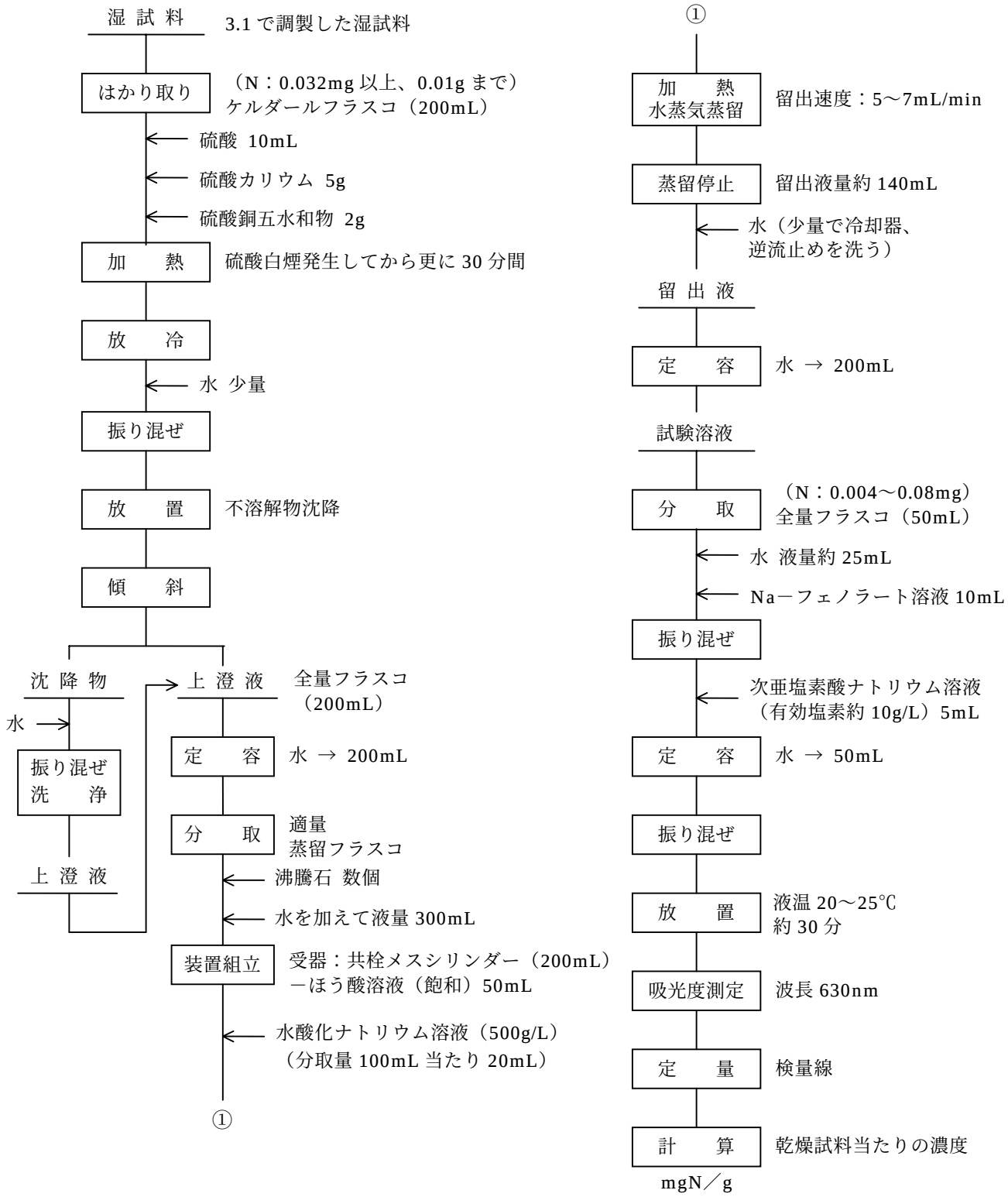
⑥　空試験溶液について①～⑤の操作を行って吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

注(11) 液温が 20～25℃のとき約 30 分間で発色は最高となり、その後 30 分間は安定である。

(6) 分析フローシート


湿 試 料
3.1 で調製した湿試料
はかり取り
（N：0.032mg 以上、0.01g まで）
ケルダールフラスコ（200mL）
硫酸 10mL
硫酸カリウム 5g
硫酸銅五水和物 2g
加　熱
硫酸白煙発生してから更に 30 分間
放　冷
水 少量
振り混ぜ
放　置
不溶解物沈降
傾　斜
沈 降 物
水
振り混ぜ
洗　浄
上 澄 液
上 澄 液
全量フラスコ
（200mL）
定　容
水 → 200mL
分　取
適量
蒸留フラスコ
沸騰石 数個
水を加えて液量 300mL
装置組立
受器：共栓メスシリンダー（200mL）
－ほう酸溶液（飽和）50mL
水酸化ナトリウム溶液（500g/L）
（分取量 100mL 当たり 20mL）
①
①
加　熱
水蒸気蒸留
留出速度：5～7mL/min
蒸留停止
留出液量約 140mL
水（少量で冷却器、
逆流止めを洗う）
留 出 液
定　容
水 → 200mL
試験溶液
分　取
（N：0.004～0.08mg）
全量フラスコ（50mL）
水 液量約 25mL
Na－フェノラート溶液 10mL
振り混ぜ
次亜塩素酸ナトリウム溶液
（有効塩素約 10g/L）5mL
定　容
水 → 50mL
振り混ぜ
放　置
液温 20～25℃
約 30 分
吸光度測定
波長 630nm
定　量
検量線
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgN／g

4.5.2　アンモニア態窒素

4.5.2.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、滴定法を用いて測定する。

(2)　試　薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するＡ３の水または同等品。
b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)：**JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 149ｇを水 1L に溶解する。
c)　**酸化マグネシウム：**重質酸化マグネシウムを 600～700℃で強熱する。
d)　**ほう酸溶液(飽和)：**4.5.1.1(2)e)による。
e)　**25mmol/L 硫酸：**4.5.1.1(2)b)による。
f)　**メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液：**4.5.1.1(2)f)による。

(3)　装置

a)　**蒸留装置**
b)　**振り混ぜびん**

(4)　前処理操作

a)　湿試料 10g を振り混ぜびんにとり、塩化カリウム溶液(2mol/L) 100mL を正確に加えて、１時間振り混ぜる。
b)　静置後、上澄液を傾斜法により採取し、ろ過を行う。
c)　ろ液の一定量をとり、酸化マグネシウム約 1g を加え、4.5.1.1(4)e)～h)により蒸留を行い、試験溶液とする。
d)　別に水 100mL をとり、4.5.1.1(4)e)～h)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

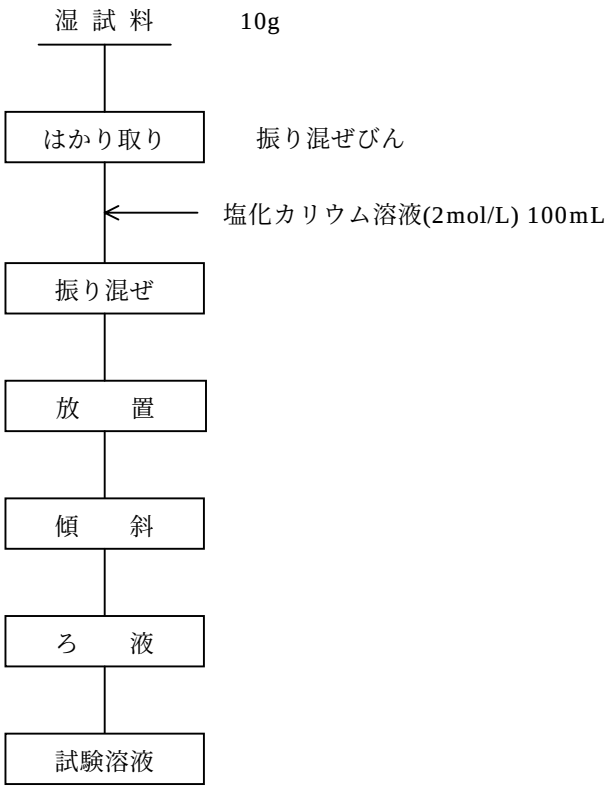
a)　試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。
b)　別に空試験として、(4)d)の溶液について a)の操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。
c)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$NH_4-N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{100}{W}$$

ここで、NH_4-N：試料中のアンモニア態窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
v：蒸留に用いたろ液の分取量 (mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は以下にフローを示す。蒸留操作及び滴定は 4.5.1.1(6)にフローを示す（実際には装置組み立ての前の分取から計算までである）。



4.5.2.2　インドフェノール青法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、吸光光度法を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)による。
c)　**酸化マグネシウム：**4.5.2.1(2)c)による。
d)　**ほう酸溶液(飽和)：**4.5.1.1(2)e)による。
e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**4.5.1.2(2)f)による。
f)　**ナトリウムフェノキシド溶液：**4.5.1.2(2)g)による。
g)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10g/L)：**4.5.1.2(2)h)による。
h)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)：**4.5.1.2(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜビン**
b)　**蒸留装置**
c)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～d)により試験溶液、空試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：630nm 付近

b)　**検量線**

4.5.1.2(5)b)により、アンモニア態窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　**試料の測定**

4.5.1.2(5)c)①～⑥により試験溶液、空試験溶液の吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　**定量及び計算**

検量線からアンモニア態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度 (mgN/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、蒸留操作及び測定操作は 4.5.1.2(6)にフローを示す（実際には装置組み立ての前の分取から計算までである）。

4.5.3　亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素

4.5.3.1　亜硝酸態窒素

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうにより亜硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。亜硝酸イオンは変化しやすいので、測定は抽出後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料 1L につきクロロホルム約 5mL を加えて 0～10℃の暗所に保存する。短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態で 0～10℃の暗所に保存してもよい。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩化カリウム(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)**による。**

c)　**4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液(10g/L)：**JIS K 9066 に規定する 4－アミノベンゼンスルホンアミド(スルファニルアミド)2g を JIS K 8180 に規定する塩酸 60mL と水約 80mL に溶かし、更に水を加えて 200mL とする。

d)　**二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液(1g/L)：**JIS K 8197 に規定する二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム(N－1－ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩)0.2g を水に溶かして 200mL とする。褐色ガラス瓶中に保存し、１週間以上経過したものは使用しない。

e)　**亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)：**JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウムを 105～110℃で約４時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、亜硝酸ナトリウム 100%に対して 4.93g に相当する亜硝酸ナトリウムを全量フラスコ 1L にとり、水を標線まで加える。本溶液は、褐色ガラス瓶に入れ冷蔵庫で保存する。

f)　**亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)：**亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。更にその 10mL を全量フラスコ 500mL にとり水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～b)により試験溶液を調製する。別に水 100mL をとり、4.5.2.1(4)a)～b)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：540nm 付近

b)　**検量線**

亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)1～10mL を段階的に比色管 10mL にとり、水を加えて 10mL とした標準列を調製する。4.5.3.1(5)c)①～③の操作を行い、亜硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　試験溶液の適量（窒素として 0.2～2μg）を分取し、10mL 比色管に入れ、水を加えて 10mL とする。

② これに 4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置した後、二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

③ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

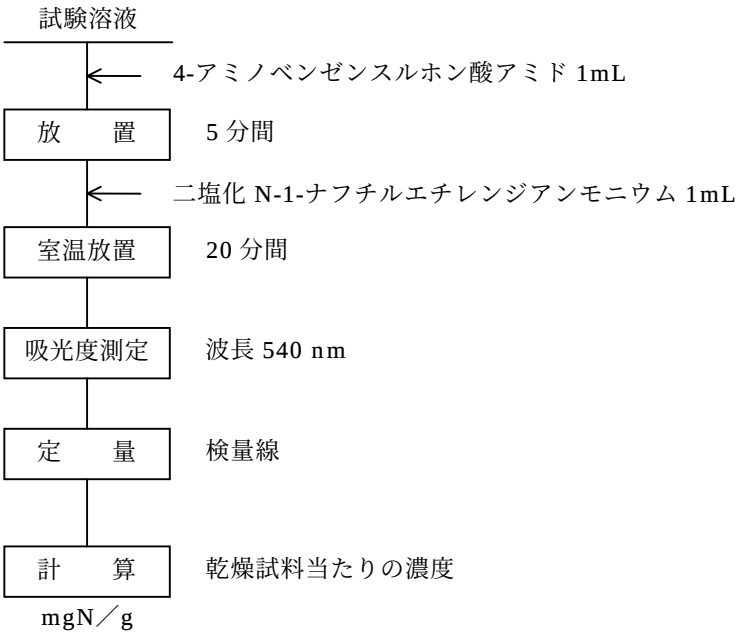
④ 別に空試験溶液 10mL を用い、②～③の操作をして吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から亜硝酸態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの亜硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、測定は以下にフローを示す。



4.5.3.2　硝酸態窒素

(1)　試験方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうにより硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸態窒素とし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩化カリウム(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)**による。**

c)　**塩酸(1+5)：**水 100mL に JIS K 8180 に規定する塩酸 20mL を加える。

d)　**塩化アンモニウムーアンモニア溶液：**JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 100g を水約 700mL に溶かした後、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 50mL を加え、更に水を加えて 1L とする。

e)　**カラム充てん液：**塩化アンモニウムーアンモニア溶液を水で 10 倍に希釈する。

f)　**硝酸(1+39)：**水 195mL に JIS K 8541 に規定する硝酸 5mL を加える。

g)　**カラム活性化液：**水 約 700mL に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)70mL を加えたものに、JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 38g 及び JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物 12.5g を溶かし、更に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)を滴加して溶液の pH を７とした後、水を加えて 1L とする。

h)　**4ーアミノベンゼンスルホンアミド溶液(1g/L)：**4.5.3.1(2)c)による。

i)　**二塩化 Nー1ーナフチルエチレンジアンモニウム溶液(1g/L)：**4.5.3.1(2)d)による。

j)　**硝酸態窒素標準液(0.1mgN/mL)：**JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約３時間乾燥し、デシケーターで放冷後、硝酸カリウム 100%に対して 0.722g を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

k)　**硝酸態窒素標準液(2μg/mL)：**硝酸態窒素標準原液(0.1mgN/mL) 20mL を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。使用時に調製する。

l)　**銅･カドミウムカラム充てん剤：**粒状カドミウム(粒径 0.5～2mm のもの)約 40g を三角フラスコ 300mL にとり、塩酸(1+5)約 50mL を加えて振り混ぜて、カドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨て、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、硝酸(1+39)約 50mL を加えて振り混ぜてカドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨てる。この操作を 2 回行った後、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、カラム活性化液 200mL を加えて約 24 時間放置し、カドミウムの表面に銅の皮膜を形成させる。この銅ーカドミウムカラム充てん剤は、このまま密栓して保存することができる。なお、この方法で調製したものに代え、市販の銅･カドミウムカラム充てん剤を用いてもよい。しかし、メーカーによって粒径が異なるので使用説明書のとおり使用する。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～b)により試験溶液を作製する。別に水 100mL をとり、4.5.2.1(4)a)～b)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm 付近

b)　検量線

硝酸態窒素標準液(2μgN/mL) 1～10mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加えた標準列を調製する。c)②～④の操作を行い、硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量(窒素として 0.2～2μg)を分取し、100mL 全量フラスコに入れ、塩化アンモニウム－アンモニア溶液 10mL を加え水を標線まで加える。

②　この溶液を、銅・カドミウムカラムに通し、約 10mL/min で流下させ、最初の流出液約 30mL を捨て、次の流出液 30mL を測定溶液とする。

③　この測定溶液 10mL を比色管に取り、4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、５分間放置した後、二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

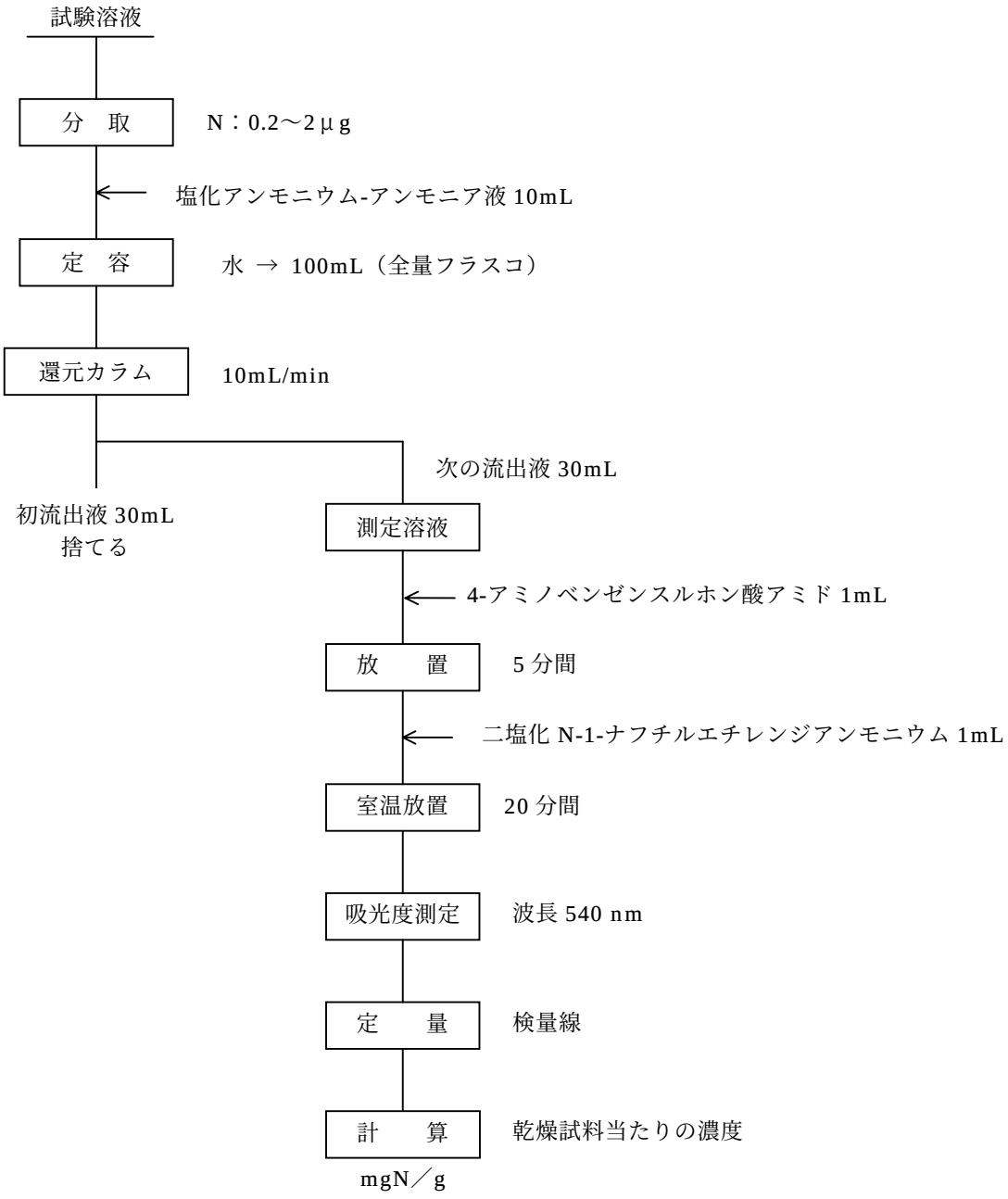
⑤　別に空試験溶液 100mL を用い、①～④の操作をして吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から硝酸態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、測定は以下にフローを示す。



4.6　全りん

(1)　測定方法の概要

試料の前処理法として、硝酸－過塩素酸分解法と硝酸－硫酸分解法がある。いずれかの分解法で前処理分解した試料を、モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法で測定してりんを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**硫酸(2+1)：**水 250mL 中に JIS K 8951 に規定する硫酸 500mL を少量ずつ撹拌しながら加える。発熱するため、混合中は容器を水冷する。

c)　**モリブデン酸アンモニウム溶液：**JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス［(+)－タルトラト］二アンチモン(Ⅲ)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。

d)　**アスコルビン酸溶液(72g/L)：**JIS K 9502 に規定する L(+)－アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0～10℃の暗所に保存すれば約１週間安定である。着色した溶液は使用しない。

e)　**モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液：**モリブデン酸アンモニウム溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。

f)　**りん標準液(50μgP/mL)：**JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1,000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

g)　**りん標準液 (5μgP/mL)：**りん標準原液(50μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する。

h)　***p*－ニトロフェノール溶液(1g/L)：**JIS K 8721 に規定する *p*－ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL とする。

i)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L とする。

j)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)：**JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L とする。

k)　**硫酸(1+35)：**JIS K 8951 に規定する硫酸 2mL を水 70mL 中に加える。

(3)　装置

分光光度計

(4)　前処理操作

a)　硝酸－過塩素酸分解法

①　3.1 湿試料の適量(1)を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でビーカーに移す。

②　硝酸 10mL を加えて熱板上で静かに加熱して、約 5mL に濃縮する。

③　これに硝酸 10mL を加えて再び加熱し、約 5mL になるまで濃縮する。分解の状況に応じてこの操作を繰り返す。

④　過塩素酸(60%)5mL を少量ずつ加える。熱板上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたらビーカーを時計皿で覆い、過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を還流する状態に保つ(2)。

⑤　放冷後、ビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、水約 30mL を加えて静かに加熱する。

⑥　不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカーの中の不溶解物及びろ

紙を温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせて室温まで放冷し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

b)　硝酸－硫酸分解法

①　(4) a)①及び②の操作を行う。

②　①の操作後の溶液に硫酸 5mL 及び硝酸 5mL を加え、加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、更に加熱して硫酸の白煙を短時間強く発生した後、放冷する。

③　この溶液に硝酸 5mL を加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する(2)。

④　放冷後水約 30mL を加え、約 10 分間静かに煮沸する。

⑤　以下(4) a)⑥の操作を行う。これを試験溶液とする。

注(1)　3.2 風乾試料または 3.3 乾燥試料を用いてもよい。試料量は乾燥試料として約 1g をはかり取るとよい。

注(2)　この操作によって有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸 5mL を加えて加熱する操作を繰り返す。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：880nm または 710nm

b)　検量線

りん標準液(5μg/mL)1～8 mL を段階的に全量フラスコ 50mL にとり、(5)c)①～④の操作を行って吸光度を測定し、りんの量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（りんとして 5～40μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　この溶液を以下の方法で pH を中性に調節し、水を加えて約 40mL とする。まず水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を用い、次に水酸化ナトリウム(40g/L)で pH が中性になるように調整する。水酸化ナトリウム(40g/L)の添加は、溶液に金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめる。必要に応じて硫酸(1+35)を用いて pH を中性に調節する(3)。

③　次に、モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液 3.5mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20～40℃で 15 分間放置する(4)。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm または 710nm の吸光度を測定する。

⑤　全操作にわたって空試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

注(3)　金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調製が困難なときは、p－ニトロフェノール溶液(1 g/L)数滴を加え、溶液が僅かに黄色を示すまで中和する。

注(4)　検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

備考 1.　試料中にひ素(Ⅴ)が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1μg はりん約 0.35μg に相当する。この時は、別にひ素により定量し、補正する。

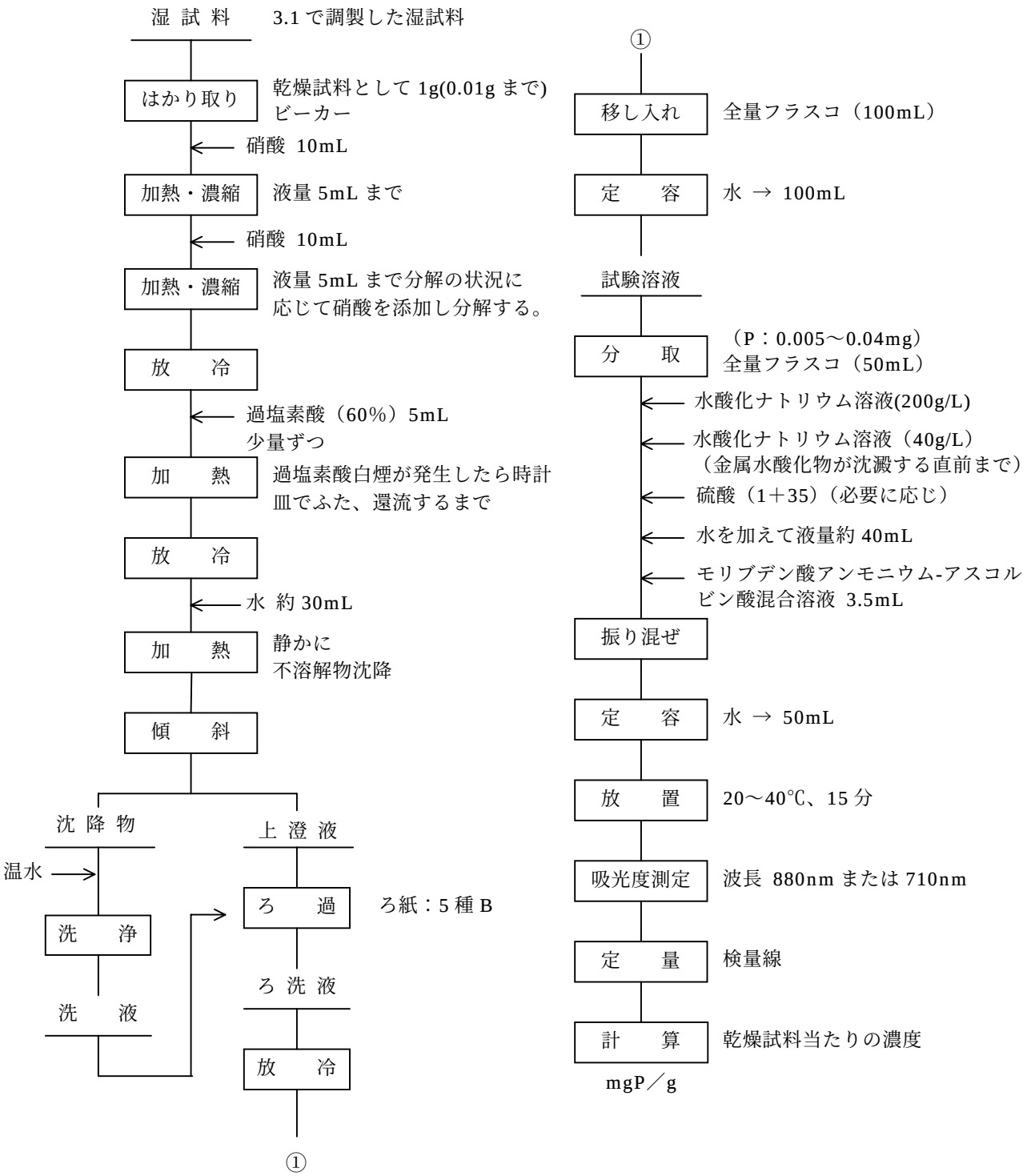
備考 2.　鉄(Ⅲ)0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

d)　定量及び計算

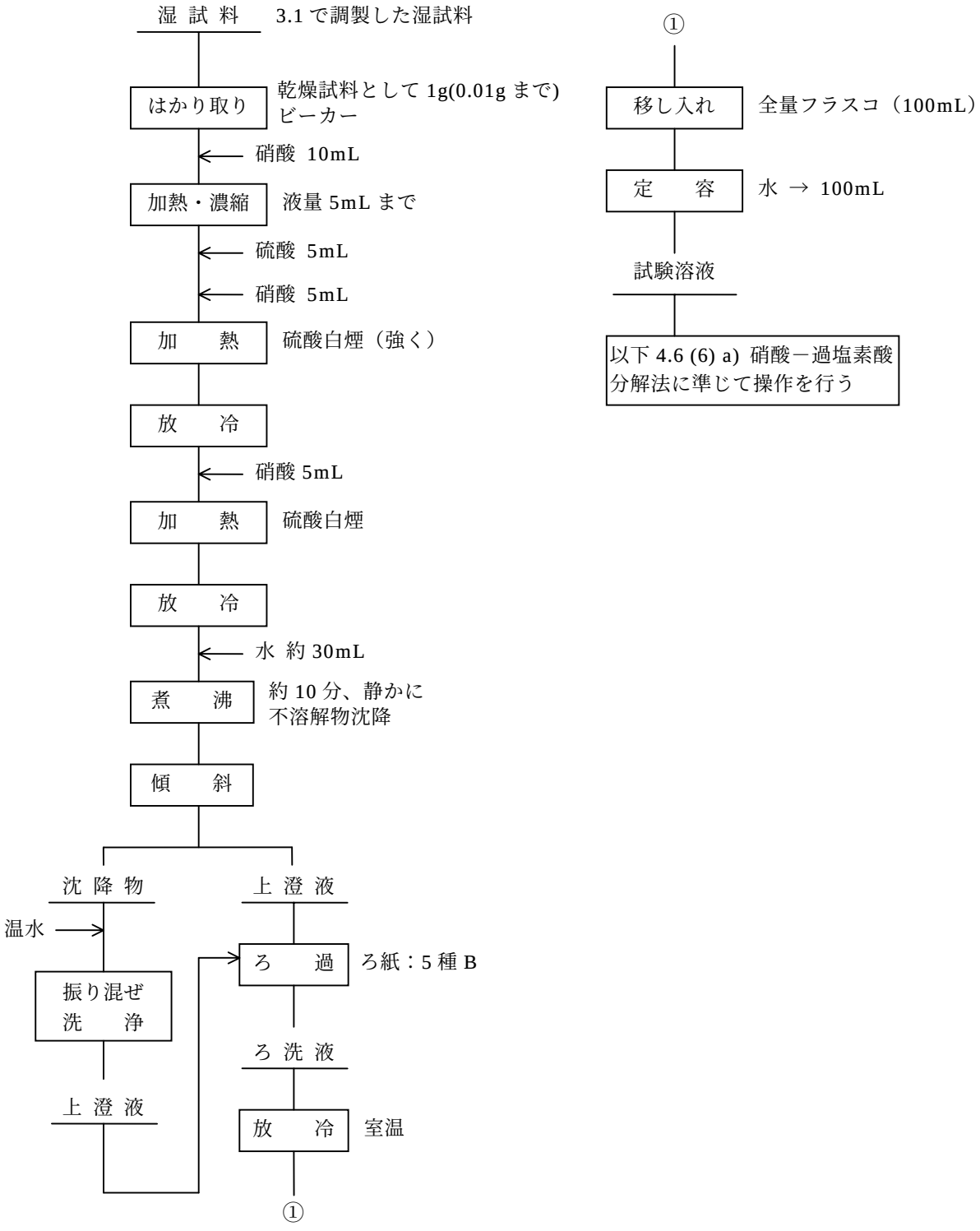
検量線からりんの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　硝酸－過塩素酸分解法［モリブデン青吸光光度法］



b)　硝酸－硫酸分解法［モリブデン青吸光光度法］



4.7　全有機炭素（ＴＯＣ）

(1)　測定方法の概要

試料の前処理は、塩酸(1+11)を添加し、無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に換えて除去した後、全有機炭素を元素分析装置(ＣＨＮ分析計)(1)で測定する。

注(1)　試料を熱分解し、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素を定量的に水、二酸化炭素、窒素に変換し、これらを熱伝導度法によって検出する。検出方法には大きく分けて自己積分方式とガスクロマトグラフ方式がある。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するＡ3 の水または同等品。
b)　**塩酸(1+11)：**JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
c)　**アセトアニリド(C:71.09%、N:10.36%)：**元素分析用
d)　**p－ニトロアニリン(C:52.17%、N:20.28%)：**元素分析用
e)　**スルファニル酸(C:41.6%、N:8.1%)：**元素分析用
f)　**酸化銅（ワイヤー）：**元素分析用
g)　**還元銅（ワイヤー）：**元素分析用
h)　**ヘリウム：**高純度ヘリウム(99.999%以上)
i)　**酸素：**高純度酸素(99.999%以上)
j)　**水素：**高純度水素(99.999%以上)

(3)　器具及び装置

a)　**乾燥器**
b)　**磁製乳鉢**
c)　**磁製乳棒**
d)　**ミル**
e)　**ふるい**
f)　**共栓付き遠沈管**
g)　**デシケーター**
h)　**天秤：**0.001mg の桁まで秤量できる天秤
i)　**遠心分離器**
j)　**元素分析計本体**

次に示す仕様であること。
試料の有機物質が、酸素あるいは空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解すること。
乾燥重量当たりの有機炭素として、0.1mg/g を測定できること。

(4)　前処理操作

a)　**試料の作製**

①　**乾燥：**乾燥器（100～105℃設定）で乾燥する。
②　**粉砕：**磁製の乳鉢を使い粗く粉砕後、ミルで更に粉砕する。
③　**ふるい分け：**ふるいは 250μｍを用いる。250μｍに規定はなく、その程度に粉砕されていればよい（サンプリングによる誤差を考慮したもの）。スチロール棒瓶に、乾燥試料として保管する。

b)　**試料の前処理（炭酸塩除去）(2)**

①　(4)a)で作製した乾燥試料約 1g を磁製乳鉢、次にメノウの乳鉢で良くすりつぶし、10mL の共栓付遠沈管に入れ、再び 100～105℃で乾燥させた後、0.01mg の桁まではかり取る。あら

かじめ共栓付遠沈管の重量を測定しておく。

② 塩酸(1+11) 5mL を注意深く加え、超音波発生装置などを利用して良く混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。無機態のものが飛散（例：貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる）、完全に有機態のみが残るまで、繰り返す。泡が出なくなるのを目安とする。

③ 放置後、二酸化炭素が発生しないことを確かめた後、遠心分離（2,500rpm、10 分）を行い、上澄水を捨てる。3mL の水を加え、振り混ぜて、遠心分離（2,500rpm、10 分）を行い、上澄水を捨てる。この操作を 2～3 回行い、塩酸を除去する。

④ 沈殿している泥を 100～105℃で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量分を求める。乾燥した試料を良く混合し、測定に供する。

注(2) 炭酸カルシウムは 825℃で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸またはリン酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

(5) 測定

a) 測定条件

[装置]

分析装置は数種類あり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造を良く理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整、測定操作を行う。流路のガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、還元管または吸収管の交換した際は必ずガス漏れテストを行う。

30 分間はウォーミングアップする。

b) 検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線（ブランクと標準物質）を作成する。例えば、アセトアニリド 0.1～6.0mg を 0.001mg の桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。底質の炭素量と窒素量の比率に近い標準物質を使用する。

c) 試料の測定

(4)b)の前処理試料の適量（10～100mg 程度）を 0.001mg の桁まで、サンプルボードまたはカプセルにはかり取る。

サンプルボードを、オートサンプラーに設置し、あるいは手動で分析装置により測定する。

カプセルの場合は、ピンセットを用いて、試料を包み込む。なるべく空隙に窒素が残らないようにし、オートサンプラーに設置し測定する。感度変化チェックサンプル、ブランク、（空試験）、試料 10 検体、3 重測定用試料、感度変化チェックサンプル、ブランクの順に測定を行い、感度変化チェックサンプルの変動が 20%以内であることを確認する。

３重測定で測定した場合は 3 回の平均値を報告値とする。

d) 計算

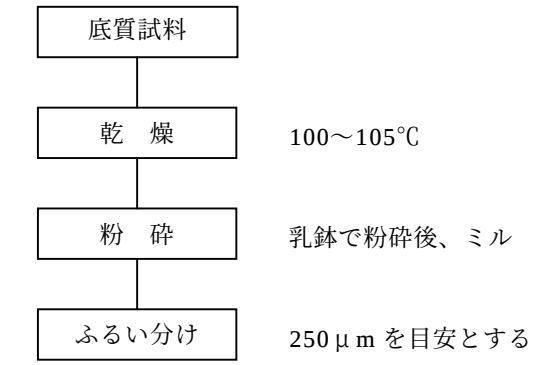
炭素量のパーセント値と、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの全有機炭素の濃度(mg/g)を算出する（全有機炭素の場合、酸処理における消失分も計算に組み込む）。

$$全有機炭素(mg/g) = (a-b) \times 10 \times \frac{W2}{W1}$$

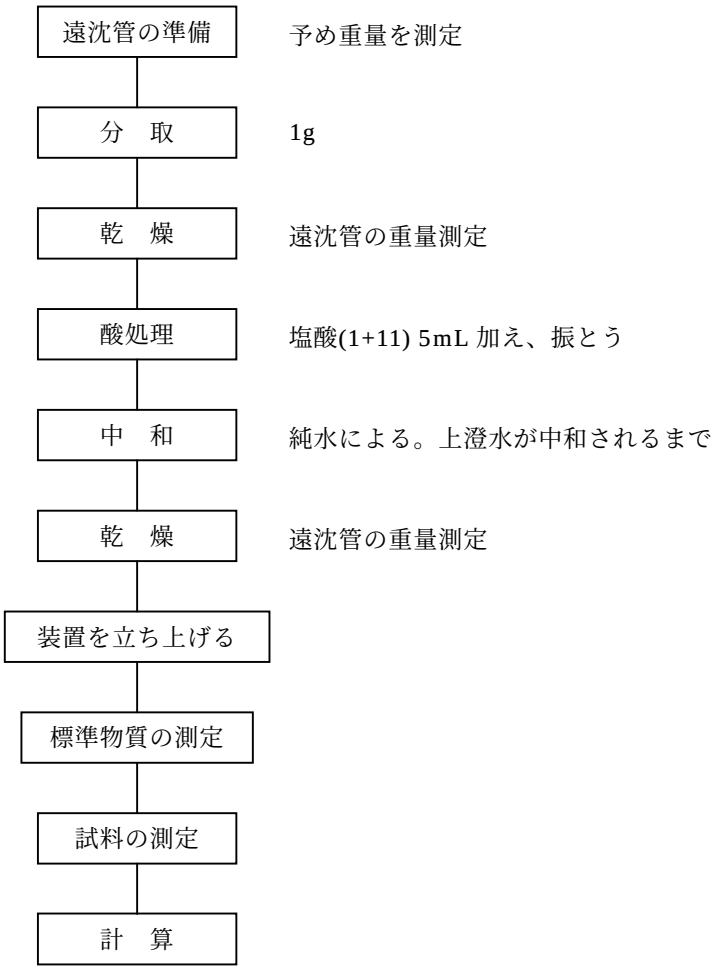
ここで、 a：前処理試料中の全有機炭素（%）
b：空試験の全有機炭素（%）
W1：前処理にかけた試料量(g)
W2：前処理後の試料量(g)

(6)　分析フローシート

a)　有機炭素（TOC）試料調製



b)　前処理・測定



4.8　シアン化合物

4.8.1　4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部をとり、酢酸で中和した後、クロラミンＴ溶液を加えて塩化シアンとし、4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 または同等品。

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)：**JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水を加えて 100mL とする。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)：**JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）10g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**EDTA 溶液：**JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を数滴加えて微アルカリ性とし、水を加えて 100mL とする。

e)　**りん酸：**JIS K 9005 に規定するもの。

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)：**JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g に JIS K 8085 に規定するアンモニア水 35mL を加え、水で 100mL とする。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH7.2)：**JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 17.8g を水約 300mL に溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/L)を pH7.2 になるまで加え、水で 500mL とする。

h)　**クロラミンＴ溶液(10g/L)：**JIS K 8318 に規定する p－トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物（クロラミン T）0.62g を水に溶かして 50mL とする。使用時に調製する。

i)　**4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液：**JIS K 9548 に規定する 3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン 0.3g を JIS K 8500 に規定する N,N－ジメチルホルムアミド 20mL に溶かす。別に 4－ピリジンカルボン酸 1.5g を水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)約 20mL に溶かし、塩酸(1+10)を滴加して pH を約 7 とする。両液を合わせ、水を加えて 100mL とする。この溶液は 10℃以下の暗所に保存し、20 日間以上経過したものは使用しない。

j)　**0.1mol/L 硝酸銀溶液：**JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17g を水に溶かして褐色の全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100%に対してその 1.169g をとり、小量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をとり、水を加えて液量を約 50ml とし、デキストリン溶液[JIS K 8646 に規定するデキストリン水和物 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する]5mL 及び指示薬としてフルオレセインナトリウム溶液(2g/L)[JIS K 8830 に規定するウラニン(フルオレセインナトリウム)0.2g を水に溶かして 100mL とする]3、4 滴を加え、この 0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、黄緑色の蛍光が消え、わずかに赤くなるときを終点とする。次の式によって 0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.005844}$$

ここで、 a：塩化ナトリウムの量(g)
b：塩化ナトリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
0.005844：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL の塩化ナトリウム相当量(g)

k)　シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)：JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 0.63g を少量の水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)2.5mL を加え、水で 250mL とする。この溶液は使用時に調製し、その濃度は、次の方法で求める。

この溶液 100mL をとり、指示薬として *p*－ジメチルアミノベンジリデンロ－ダニンのアセトン溶液(0.2g/L)［JIS K 8495 に規定する *p*－ジメチルアミノベンジリデンロダニン｛5－(4－ジメチルアミノベンジリデン)－2－チオキソ－4－チアゾリジノン｝20mg を JIS K 8034 に規定するアセトン 100mL に溶かす。］0.5mL を加え、0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、溶液の色が黄から赤になったときを終点とする。次の式によってシアン化物イオン標準液の濃度(mgCN⁻/mL)を算出する。

$$C = a \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

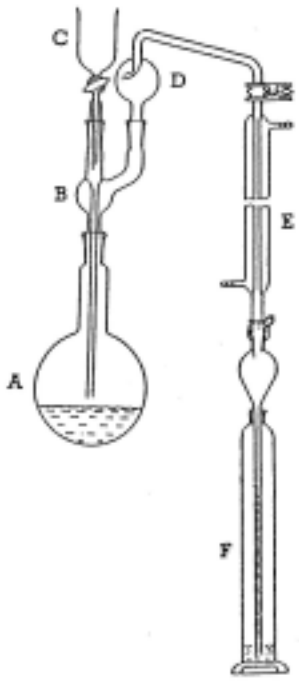
ここで、C：シアン化物イオン標準液(mgCN⁻/mL)
a：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
f：0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター
5.204：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL のシアン化物イオン相当量(mg)

l)　シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)：シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に入れ、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)100mL を加えた後、水を標線まで加える。その 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。この溶液の濃度は、シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)の濃度から算出する。

(3)　装置

a)　蒸留装置：図 4.8－1 に示す。

b)　分光光度計



A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：注入漏斗
D：トラップ球
E：冷却器
F：共栓メスシリンダー200mL（または 100mL）

図 4.8－1 蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作

a)　試験溶液の作製

①　湿試料 5～10[(1)]g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 250mL を加える。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加える。アルカリの場合は、溶液の赤い色が消えるまでりん酸で中和する。

③　次にアミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)1mL を加える[(2)]。

④　蒸留フラスコを接続し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、これに水酸化ナトリウム溶液(20g/L)20mL を入れ、冷却管の先端を受液中に浸す。

⑤　蒸留フラスコにりん酸 10mL を加え、次に EDTA 溶液 20mL[(3)]を加える。

⑥　数分間放置した後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 2～3mL/min で蒸留する[(4)(5)]。

受器の液量が約 150mL になったら、冷却管の先端を内溶液から離して蒸留を止める。冷却管の内外を少量の水で洗い、洗液は留出液と合わせる。

⑦　酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)10mL[(6)]を留出液に加え、良く振り混ぜた後、水を標線まで加えて振り混ぜ、約 30 分間放置する[(7)]。

⑧　ろ紙 5 種 C でろ過する。

⑨　ろ液 100mL を蒸留フラスコ 500mL にとり、水 150mL を加え、指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加え、りん酸で中和する。

⑩　受器として共栓メスシリンダー100mL を用い、④と同様に操作する。

⑪　⑤と同様に操作する。

⑫　⑥と同様に操作し、留出液が 90mL になるまで蒸留する。

⑬　水を標線まで加えて振り混ぜ、これを試験溶液とする。

注(1)　水質試験では、採取後直ちにアルカリ性として、シアン化合物を固定するが、底質試料に同様の処理を行うと、シアン化合物が液相に移行し損失するおそれがあるので、現地処理をせず、試料は 0～10℃の冷蔵庫に保存し、できるだけ速やかに試験する。

注(2)　亜硝酸イオンが共存すると、EDTA と反応してシアン化合物が生成する。アミド硫酸アンモニウム溶液は亜硝酸イオンの妨害を除くために添加する。100g/L 溶液 1mL は亜硝酸イオン約 35mg に対応する。

注(3)　底質中のシアン化合物は多くの金属イオンと反応して金属錯体として存在している場合が多い。EDTA はこのような金属イオンをマスキングする。金属イオンが多い場合は EDTA 溶液の添加量を増やす。

注(4)　留出速度が早いとシアン化水素が完全に留出しないので、3mL/min 以上にしない。

注(5)　蒸留中、冷却管の先端は常に液面下 15mm に保つようにする。

注(6)　留出液中に硫化物イオンが共存すると、ピリジン－ピラロゾン法等の吸光光度法で負の誤差を生じるので、酢酸亜鉛アンモニア溶液を加えて沈殿除去する。この溶液(100g/L)1mL は硫化物イオン約 14mg に相当する。

注(7)　硫化亜鉛の白色沈殿と共に、水酸化亜鉛の白色沈殿が生じる。水酸化亜鉛の沈殿生成により溶液の pH が低下し、更に沈殿が生成するので、しばらく放置する。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：638nm

b)　検量線

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL) 0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　測定

①　(4)で作製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN^-として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)1 滴を加え、静かに振り混ぜながら酢酸(1+8)を滴加して中和した後、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL[8]を加え、密栓して静かに振り混ぜる。

③　クロラミン T 溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

④　4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液 10mL を加え、更に水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜた後 25±2℃の水浴中に 30 分間放置する[9]。

⑤　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 638nm 付近の吸光度を測定する。

⑥　空試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL にとり、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL を加えた後、③～⑤の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

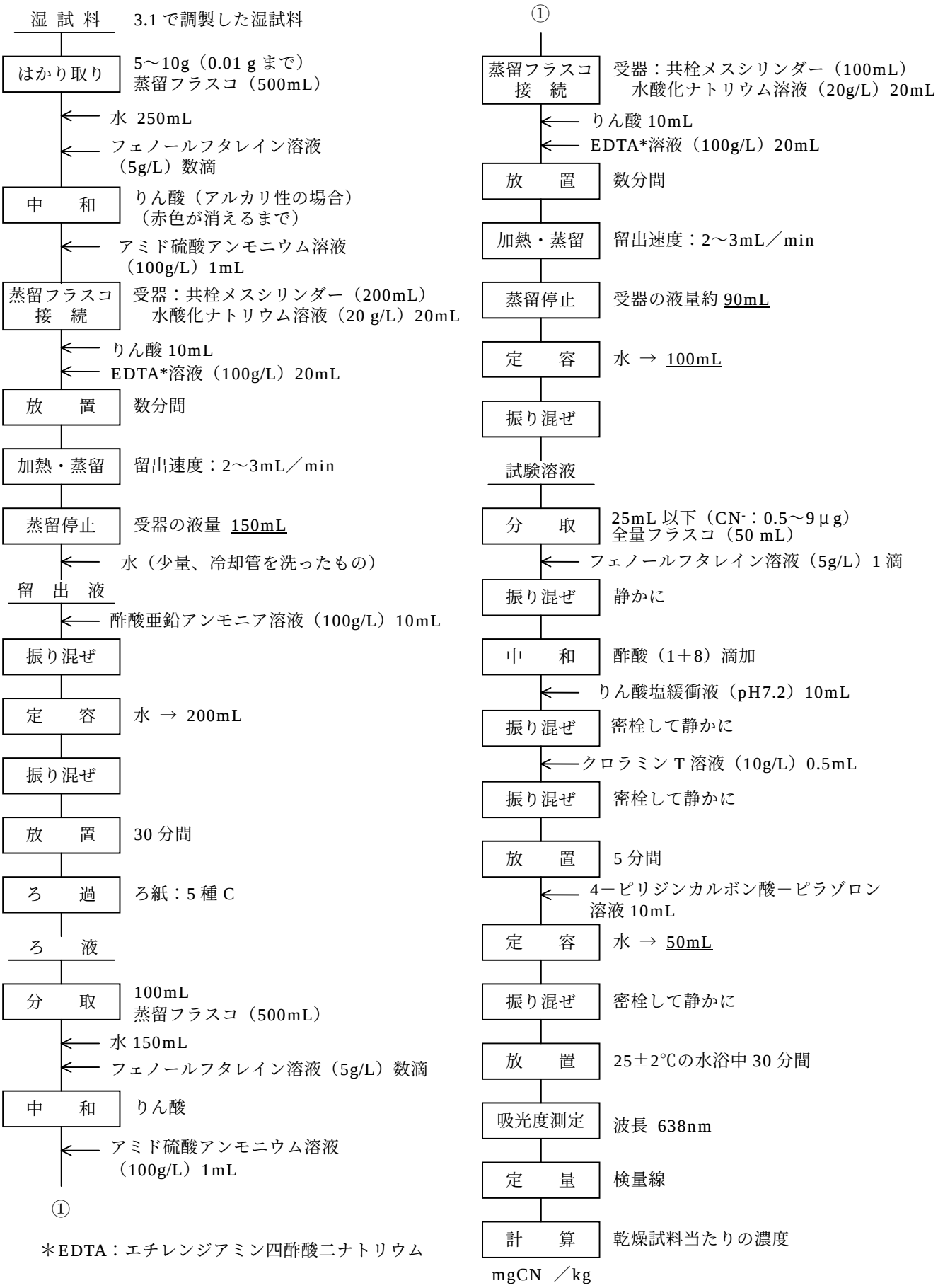
d)　定量及び計算

検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN^-/kg)を算出する。

注(8)　発色時の pH は 7～8 の範囲に入らなければならない。

注(9)　20℃以下では、十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。

(6)　分析フローシート



＊EDTA：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

4.8.2　ピリジン－ピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部をとり、酢酸で中和した後、クロラミンＴ溶液を加えて塩化シアンとし、ピリジン－ピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 または同等品。

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)：**4.8.1(2)b)と同じ。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)：**4.8.1(2)c)と同じ。

d)　**EDTA 溶液：**4.8.1(2)d)と同じ。

e)　**りん酸：**4.8.1(2)e)と同じ。

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)：**4.8.1(2)f)と同じ。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH6.8)：**JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 17.0g と JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム（無水）17.8g を水に溶かして 500mL とする。

h)　**クロラミン T 溶液(10g/L)：**4.8.1(2)h)と同じ。

i)　**ピリジン－ピラゾロン溶液：**JIS K 9548 に規定する 3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン 0.25g を 75℃の温水 100mL に溶かして室温まで冷却する（完全に溶けなくても差し支えない）。これにビス(3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン)0.02g をピリジン 20mL に溶かした液を加えて混ぜる。使用時に調製する。

j)　**シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)：**4.8.1(2)l)と同じ。

(3)　装置

a)　**蒸留装置：**4.8.1(3)a)と同じ。

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.8.1(4)a)①～⑬の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：620nm

b)　**検量線**

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL) 0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑦の操作を行って、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　**測定**

①　(4)で作製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN⁻として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)を 1 滴加え、静かに振り混ぜながら溶液の赤い色が消えるまで酢酸(1+8)を滴加する。

③　りん酸塩緩衝液(pH6.8)10mL を加え[10]、密栓して静かに振り混ぜる。

④　これにクロラミン T 溶液(10g/L)0.25mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

⑤　ピリジン－ピラゾロン溶液 15mL を加え、更に水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜる。

⑥　25±2℃の水浴中に約 30 分間(11)浸し、溶液の色が薄い紅から紫を経て安定な青になるまで発色(12)させる。

⑦　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

⑧　空試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL にとり、③～⑦の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

注(10)　前処理して得られたシアン化物イオン溶液の pH は約 13 になっており、この溶液 10mL を中和するのに必要な酢酸(1+8)は約 0.5mL で、これにりん酸塩緩衝液(pH6.8)10mL を加えると pH6.8 になる。発色時の pH は 5～8 の範囲にはいらなければならない。

注(11)　20℃以下では、十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。

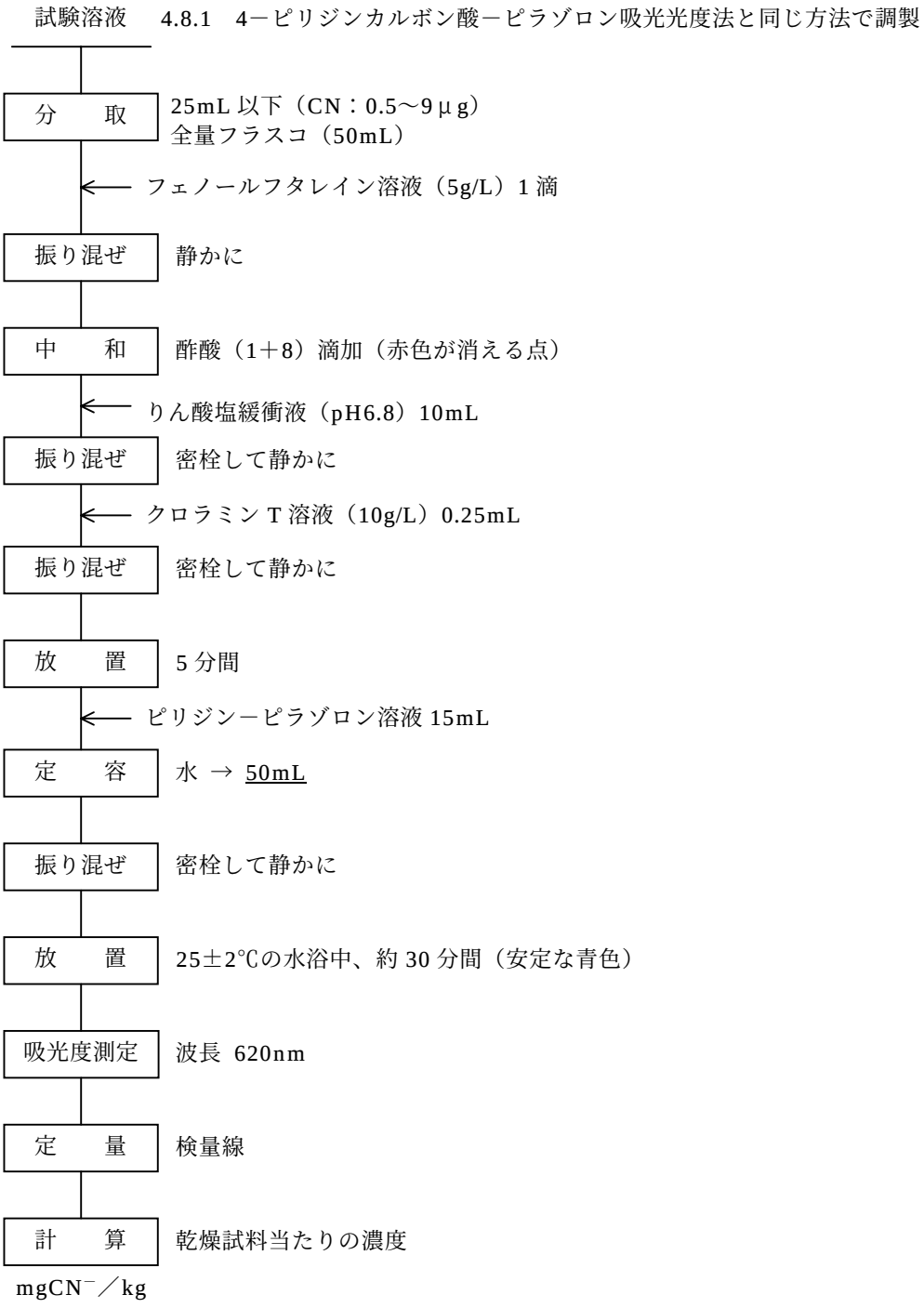
注(12)　この条件で発色した場合は、発色後約 1 時間は安定である。

d)　定量及び計算

検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.8.1(6)にフローを示し、測定は以下にフローを示す。



4.9　ふっ素化合物

4.9.1　ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素化合物をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液をランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸**(1)：JIS K 8223 に規定するものを、加熱して白煙を発生させた後、放冷したもの。

c)　**りん酸：**JIS K 9005 に規定するもの。

d)　**二酸化けい素：**JIS K 8885 に規定する二酸化けい素で粒径 100～150μm のもの(2)。

e)　**ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液：**市販のアルフッソン（商品名）を用いる場合は、その 2.5g を水に溶かし 50mL とする。使用時に調製する。

ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液を調製する場合は次のようにする。アリザリンコンプレキソン(1,2－ジヒドロキシアントラキノン－3－イルメチルアミン－N,N－二酢酸二水和物) 0.192g を、アンモニア水(1+10)4mL と酢酸アンモニウム溶液(200g/L)4mL に溶かし、これを酢酸ナトリウム溶液（JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 41g を水 400mL に溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 24mL を加えたもの）中にかき混ぜながら加える。この溶液をかき混ぜながら JIS K 8034 に規定するアセトン 400mL を徐々に加え、更にランタン溶液［酸化ランタン(Ⅲ)0.163g を塩酸(1+5)10mL に加熱溶解したもの］を加えてかき混ぜる。放冷後、酢酸または JIS K 8085 に規定するアンモニア水で pH を約 4.7 に調節し、水を加えて 1L とする。なお、この溶液も使用時に調製し、保存できないので必要量に合わせて量を加減するとよい。

f)　**ふっ化物イオン標準液（0.1mgF^-/mL）：**JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のふっ化ナトリウムを白金皿または白金るつぼにとり、500℃で約１時間加熱し、デシケーター中で放冷する。ふっ化ナトリウム 100%純度に対し、その 0.221g をはかり取り、少量の水に溶かし、メスフラスコ 1L に入れ、水を標線まで加える。ポリエチレン瓶に入れて保存する。または JIS K 0030 に規定するふっ化物イオン標準液の F^-100 を用いる。

g)　**ふっ化物イオン標準液（2μgF^-/mL）：**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)10mL をメスフラスコ 500mL にとり、水を標線まで加える。

h)　**アセトン：**特級試薬

注(1)　過塩素酸の代わりに硫酸を用いてもよい。加熱して盛んに白煙を発生させた後、放冷したものを使用する。

注(2)　結晶質のものを用いる。品質がわからない場合には、白金るつぼ中で 1,150℃以上で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷したものを用いる。この場合ふっ化物イオン標準液(2μg F^-/mL)10mL をとり蒸留操作を行って回収率を確認する。

(3)　器具及び装置

a)　**水蒸気蒸留装置**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

a)　湿試料 2～5g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコにはかり取り、水 40mL、りん酸 1mL 及び過塩素酸(3)40mL を加える。

b)　この蒸留フラスコに二酸化けい素 1g を加え、蒸留器の各部分を連結したのち、直接加熱す

る。

c) 蒸留フラスコの液温が約 140℃になってから水蒸気を通じ始め、蒸留温度 145±5℃を保つように炎を調節する(4)。

d) 留出速度を 3～5mL/min に調整し、留出液量が約 220mL となったところで蒸留を止める。

e) 留出液の pH を測定し、pH が 5.0～6.0 となるよう水酸化ナトリウム溶液(40g/L)を加え調整する(5)。

f) 水を加え 250mL とし、良く混ぜ、これを試験溶液とする。

注(3) 水蒸気蒸留において使用する酸としては、硫酸あるいは過塩素酸が用いられているがカルシウムの多い試料のときは過塩素酸のほうが回収率が良いとされている。

注(4) アルミニウム塩類が多い場合は、ふっ素の留出が困難になるためりん酸を加えておく。底質中にはアルミニウムが多量に含まれており、また、アルミニウムはふっ素の測定において影響の大きい妨害イオンであるので、りん酸添加水蒸気蒸留により分離する必要がある。

注(5) 添加した過塩素酸の一部が、水蒸気蒸留で流出することがあるので、留出液の pH 調整は必ず行う。

(5) 測定

a) 測定条件

分析波長：620 nm 付近

b) 検量線

ふっ化物イオン標準液(2μg F^-/mL)を 2～25mL の範囲で段階的に(F^-として 4～50μg)とり、(5)c)②～④の操作を行って吸光度を測定し、ふっ化物イオンの量と吸光度との関係線を作成する。

c) 試料の測定

① 試験溶液 30mL 以下の適量(F^-として 4～50μg を含む)を全量フラスコ 50mL に取る。

② アルフッソン溶液 5mL とアセトン 10mL を加え、更に水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。または、ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液 20mL を加え、更に水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。

③ 別に、水 30mL を全量フラスコに取り、②の操作を行う。

④ 試料について②で得た溶液の一部を吸収セルに移し、③の溶液を対照液として波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

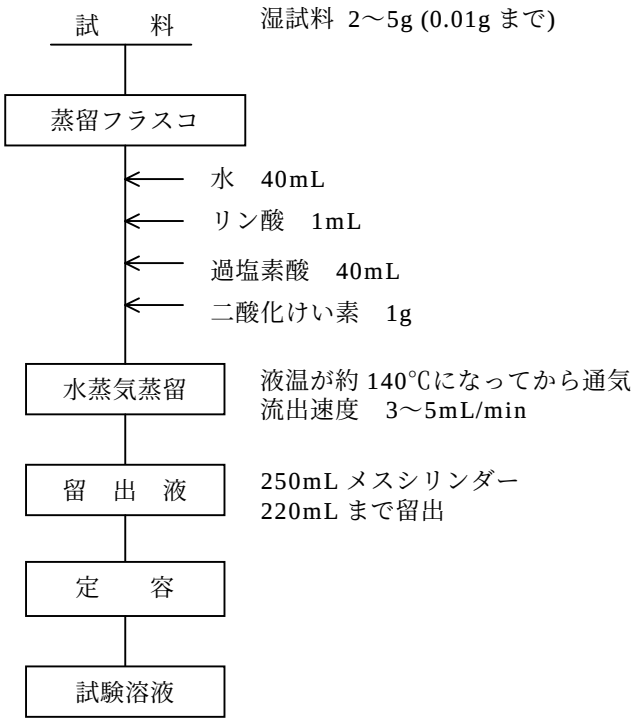
d) 定量及び計算

検量線から試料中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

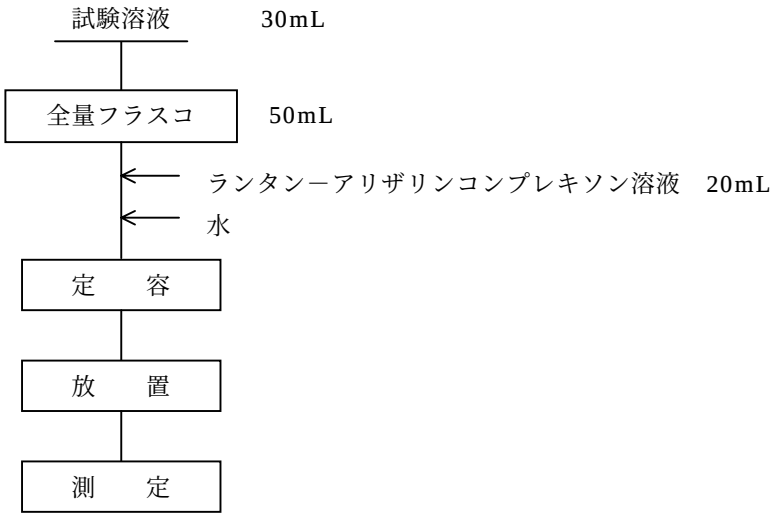
(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は a)に、測定は b)にそれぞれフローを示す。

a)　試料の作製



b)　ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法



4.9.2　イオン電極法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオン電極法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸：**4.9.1(2)b)による。

c)　**りん酸：**4.9.1(2)c)による。

d)　**二酸化けい素：**4.9.1(2)d)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

f)　**緩衝液[6]：**JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g と JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 1g とを水 500mL に加えて溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 50mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加して、pH 計で pH5.2 に調整した後、水を加えて 1L とする。

g)　**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)：**4.9.1(2) f)による。

h)　**ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

i)　**ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

j)　**ふっ化物イオン標準液(0.1μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(6)　緩衝液として、次の組成のものを使用してもよい。

- 水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、1,2－シクロヘキサンジアミン四酢酸一水和物 4g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加し、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。
- 水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 0.3g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を加え、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。

(3)　器具及び装置

a)　**水蒸気蒸留装置**

b)　**イオン濃度計または電位差計：**目盛り 0.1mV の高入力抵抗電位差計あるいは電位差の読みとれる pH 計も使用可能。

c)　**ふっ化物イオン電極（固体膜電極）**

d)　**参照電極：**二重液絡形（または塩橋）参照電極（ダブルジャンクションのスリーブ形参照電極またはセラミックス形参照電極で抵抗の小さいもの。）内筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）を入れる。外筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）または硝酸カリウム溶液（100g/L）を入れる。

e)　**マグネチックスターラー：**回転による発熱で液温に変化を与えないもの。温度変化を避けるため、外套部に例えば、25℃の恒温水を流せる二重ビーカーを使用すると便利である。

(4)　前処理操作

4.9.1(4)a)～f)の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

b)　検量線

①　ふっ化物イオン標準液(0.1μgF⁻/mL)100mL をビーカー200mL にとり、緩衝液(pH5.2)10mL を加える(7)。

②　これに、ふっ化物イオン電極(8)(9)と参照電極(10)(11)とを浸し、マグネチックスターラー(12)を用いて、泡が電極に触れない程度に強くかき混ぜる(13)。

③　液温をはかり、電位差計で電位を測定する(14)。

④　ふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(10μgF⁻/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)100mL をそれぞれビーカー200mL にとり、緩衝液(pH5.2)10mL を加える。それぞれのふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL～0.1mgF⁻/mL)の液温を③での液温の±1℃に調節し(14)、②及び③の操作を行って電位を測定する(15)。

⑤　片対数方眼紙の対数軸にふっ化物イオン濃度を、均等軸に電位をとり、ふっ化物イオン濃度と電位の関係線を作成する(15)。

注(7)　酢酸緩衝液(pH5.2)は、測定時において pH を約 5.2 に調節し、イオン強度を一定にするためのものである。

注(8)　ふっ化物イオン電極は、使用時にふっ化物イオン標準液(0.1μgF⁻/mL)に浸し、指示値が安定してから電位を測定する。

注(9)　ふっ化物イオン電極の感応膜に傷がつくと、検量線のこう配（電位こう配）が小さくなり、応答速度も遅くなるので注意する。

また、ふっ化物イオン電極の感応膜が汚れると、応答速度が遅くなるので、エタノール(95)を含ませた脱脂綿または柔らかい紙で汚れをふきとり、水で洗浄する。

注(10) 参照電極は抵抗の小さいものを選ぶ。一般にスリーブ形、セラミックス形を用いる。

スリーブ形は、抵抗も小さく最適であるが、スリーブを締め過ぎると抵抗が大きくなり、緩すぎると外筒液の流出が多くなるので、適度の締付けが必要である。

セラミックス形は抵抗の大きい製品もあるので、イオン電極用を用いる。セラミックス形は乾燥したり、汚れると抵抗が大きくなるので注意する。

参照電極は、いずれの場合も外筒液と同じ溶液中に浸しておく。スリーブ形は使用時にスリーブの締付けを調節する。

注(11) 内筒液及び外筒液に塩化カリウム飽和溶液を使用する場合には、液温が低下すると塩化カリウムの結晶が析出し、固着して抵抗が大きくなることがあるので注意する。

注(12) マグネチックスターラーを長時間使用すると、発熱して液温に変化を与えることがあるので、液温の変化に注意する。

注(13) かき混ぜ速度で電位差計の指示が不安定になる場合には、参照電極の抵抗が大きくなっていることが多い。

注(14) ふっ化物イオン電極の応答時間は、液温 10～30℃の場合には、ふっ化物イオンの濃度が 0.1μgF⁻/mL で約 1 分間、1μgF⁻/mL 以上では約 30 秒間である。

注(15) ふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL)とふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)との電位の差は、110～120mV(25℃)の範囲に入り、ふっ化物イオンの濃度 0.1μgF⁻/mL～0.1mgF⁻/mL の間の検量線は直線になる。

c)　試料の測定

試験溶液 100mL をビーカー200mL にとり緩衝液(pH5.2)10mL を加え、液温を検量線作成時の

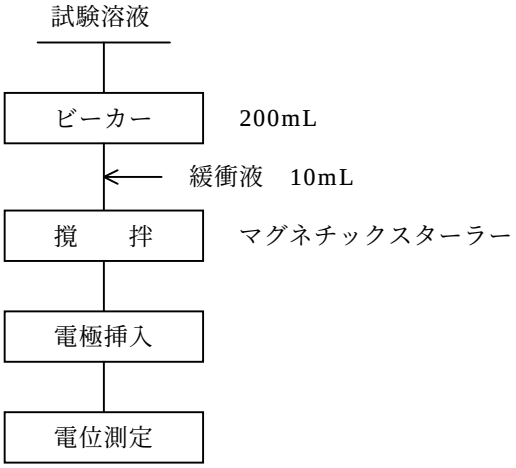
液温の±1℃に調節し、b)①、②の操作を行う。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の調製は 4.9.1(6)a)に、測定は以下にフローを示す。



4.9.3　イオンクロマトグラフ法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオンクロマトグラフで測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸：**4.9.1(2)b)による。

c)　**りん酸：**4.9.1(2)c)による。

d)　**二酸化けい素：**4.9.1(2)d)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**4.9.2(2)e)による。

f)　**溶離液：**溶離液は装置の種類、分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によって異なるので、あらかじめ陰イオン混合標準液を用いて操作を行い、分離状況を確認する。

分離の状況が良い溶離液を選択する。

標準的な溶離液の調製方法の一例を次に示す。

サプレッサを用いる場合の例

[炭酸水素ナトリウム溶液(1.7mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(1.8mmol/L)]：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.143g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.191g を水に溶かして 1L とする。

[炭酸水素ナトリウム溶液(0.3mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(2.7mmol/L)]：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.025g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.286g を水に溶かして 1L とする。

サプレッサを用いない場合の例

[グルコン酸カリウム溶液(1.3mmol/L)－四ほう酸ナトリウム溶液(1.3mmol/L)－ほう酸溶液(30mmol)－アセトニトリル溶液(100g/L)－グリセリン溶液(5g/L)]：グルコン酸カリウム　0.31g、JIS K 8866 に規定する四ほう酸ナトリウム十水和物 0.50g、JIS K 8863 に規定するほう酸 1.86g、JIS K 8032 に規定するアセトニトリル 100g(128mL)、JIS K 8295 に規定するグリセリン 5g(4mL)を水に溶かして 1L とする。

[フタル酸溶液(2.5mmol/L)－2－アミノ－2－ヒドロキシメチル－1,3－プロパンジオール溶液(2.4mmol/L)]：フタル酸 0.415g、JIS K 9704 に規定する 2－アミノ－2－ヒドロキシメチル－1,3－プロパンジオール[トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン] 0.291g を水に溶かして 1L とする。

g)　**再生液：**再生液はサプレッサを用いる場合に使用するが、あらかじめ分離カラムと組み合わせて溶離液同様、事前に操作を行い、適切な再生液を選択する。標準的な再生液の調製方法を示す。

①　**[硫酸(15mmol/L)]：**硫酸(0.5mol/L)[(16)]30mL を水で 1L とする。

②　**[硫酸(25mmol/L)]：**硫酸(0.5mol/L) 50mL を 1L とする。

h)　**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)：**4.9.1(2) f)による。

i)　**ふっ化物イオン標準液(25μgF^-/mL)：**ふっ素イオン標準原液(0.1mgF^-/mL)25mL をメスフラスコ 100mL にとり水を標線まで加える。市販のイオンクロマトグラフ用陰イオン混合標準液を使用してもよい。

陰イオン標準混合液は、カラムの種類及び溶離液の種類により、また測定対象イオンと試料中の濃度などにより、混合濃度の比率を変え使用したほうがよい。

注(16) 硫酸 30mL を少量ずつ水 500mL 中に加え、冷却後水で 1L とする。

(3)　器具及び装置

a)　蒸留装置

b)　ろ過装置

c)　シリンジ：容量 1～2mL

d)　イオンクロマトグラフ：イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ(17)を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のもののいずれでもよいが、以下の条件をみたすもので、ふっ化物イオンが分離定量できるもの。

①　分離カラム：ステンレス鋼製または合成樹脂製(18)のものに強塩基性陰イオン交換体（表層被覆形または全多孔性シリカ形）を充てんしたもの。

②　検出器：電気伝導度検出器

注(17) 溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜（膜形、電気透析形がある）または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液（検出器から排出される溶液）を用いる。

注(18) 例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

(4)　前処理操作

4.9.1(4)a)～f)の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

b)　検量線

①　ふっ化物イオン標準液(25μgF⁻/mL)0、0.2～60mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。この溶液について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当するピークについて、指示値(ピーク高さまたはピーク面積)を読み取る。

②　別に、空試験として水について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当する指示値を補正した後、ふっ化物イオン(F^-)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1～2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

②　前処理を行った試料の一定量（例えば、50～200μL の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

③　クロマトグラム上のふっ化物イオンに相当するピークについて指示値を読み取る。

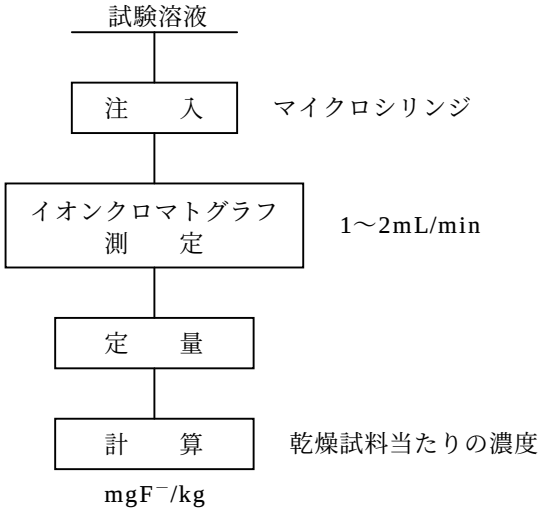
④　試料を薄めた場合には、空試験として試料と同量の水について、①～③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの ふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.9.1(6)a)に、測定は以下にフローを示す。



4.10　ヘキサン抽出物質

(1)　測定方法の概要

風乾試料をヘキサンでソックスレー抽出を行い、80℃で揮散させて残留する物質の質量をはかってヘキサン抽出物質を定量する。

(2)　試薬

a)　**ヘキサン：**JIS K 8848 に規定するもの。

b)　**硫酸ナトリウム：**JIS K 8987 に規定するもの。

(3)　器具及び装置

a)　**ソックスレー抽出器**

b)　**連結管及びリービッヒ冷却管**

c)　**マントルヒーター：**80±5℃に温度調節できるもの。

d)　**加熱板：**80±5℃に温度調節できるもの。

e)　**蒸発容器：**アルミニウムはく皿、白金皿、ビーカー(できるだけ質量の小さいもの)。使用前にヘキサンで良く洗い、80℃±5℃で約 30 分加熱し、デシケーター中で放冷した後、質量を 0.0001g の桁まで測定しておく。

f)　**乾燥器：**80±5℃に温度調節できるもの。

g)　**精密天秤：**0.0001g の桁まで秤量できるもの。

(4)　測定

a)　**試験操作**

①　3.2 風乾試料 20～30g を円筒ろ紙に 0.01g の桁まではかり取り、ソックスレー抽出器にセットする。

②　ヘキサンで 5～6 時間抽出を行い、1 夜放置する。

③　抽出液を 500mL の三角フラスコに入れ硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥する。

④　脱水乾燥した抽出液を蒸留フラスコに移し入れ、連結管及びリービッヒ冷却管を接続して、マントルヒーターの温度を 80℃に調節し、毎秒 1 滴の留出速度で蒸留する。

⑤　蒸留フラスコ内の液量が約 2mL になるまで蒸留を続け濃縮する。

⑥　濃縮液を、重量既知の蒸発容器に移し、更に蒸留フラスコを少量のヘキサンで洗浄し、蒸発容器に合わせる。

⑦　蒸発容器のヘキサンを約 80℃に保った加熱板の上で揮発させる。

⑧　蒸発容器を乾燥機にいれ 80℃±5℃で 30 分加熱する。

⑨　デシケーター中で約 30 分間放冷後、その重量を 0.0001g の桁まで測定する。

⑩　空試験として、空の円筒ろ紙を用い、この試験に使用したと同量のヘキサンを加え、①～⑨までの操作を行い、残留物の重量を求める。

b)　**計算**

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのヘキサン抽出物質の濃度(mg/g)を算出する。

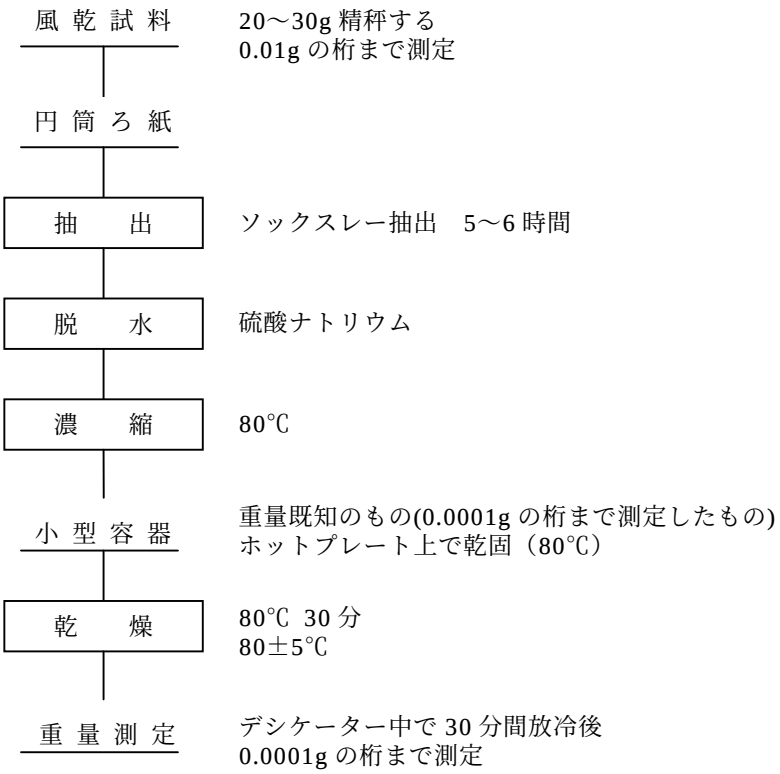
$$\text{ヘキサン抽出物質(mg/g)} = (a - b) \times \frac{1000}{W}$$

ここで、 a：試験操作におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

b：空試験におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(5)　分析方法フローシート



5. 金属

5.1 カドミウム

5.1.1 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)を加えて電気加熱炉で原子化し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8nm で測定してカドミウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。

定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2) 試薬

a) **水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b) **硝酸：**有害金属用または同等品。

c) **塩酸：**有害金属用または同等品。

d) **過塩素酸(60%)：**有害金属用または同等品。

e) **アンモニア水(1+1)：**有害金属用または同等品のアンモニア水１容に水１容を混合したもの。

f) **ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(50g/L)：**ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物（DDTC）6.5g を水に溶かして 100mL とし、着色びんに保存する。調製後、2 週間以上経過したものを使用してはならない。

g) **くえん酸水素二アンモニウム溶液(100g/L)：**JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 10g を水に溶かし 100mL とする。くえん酸水素二アンモニウム溶液は、必要に応じ次の操作によって精製する。

① くえん酸水素アンモニウム 10g を水 80mL に溶かし、アンモニア水(1+1)を加えて pH 約 9 とした後、水を加えて 100mL とする。

② これを分液ロートに入れ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(10g/L)2mL 及び酢酸ブチル 10mL を加え、激しく振り混ぜて放置する。

③ 水層を乾いたろ紙でろ過し、酢酸ブチルの微泡を除いたろ液を用いる。

h) **酢酸ブチル：**原子吸光分析用または同等品

i) **硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)：**原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

j) **カドミウム標準液(0.1mgCd/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のカドミウム(100mg/L)を用いる。

k) **カドミウム標準液(1μgCd/mL)：**カドミウム標準液(0.1mgCd/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

l) **カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)：**カドミウム標準液(1μgCd/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

a) **電気加熱原子吸光分析装置**

① **加熱部：**炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

② **光源部：**カドミウム中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③ **波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④ **測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤ **バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴

近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　**マイクロピペット：**自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

下記に示す a)湿式分解法または b)圧力容器法のいずれかの方法により、試料を酸分解して試験溶液を作製する。カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。

a)　湿式分解法

①　乾燥試料(1)(2～5g 程度)をビーカー(2)200mL に 0.01g の桁まではかり取る。

②　硝酸 10mL と塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(3)。

③　液量が約半分になったらいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 20mL、過塩素酸 5mL を加え、再び同様に加熱を続け、液量が 20mL 程度になったら放冷する。過塩素酸の白煙発生後も液が黒褐色から褐色の場合は、硝酸 10mL を加え再び加熱する。その操作を液が淡黄色から無色になるまで繰り返し、過塩素酸の白煙を十分に発生させ、次いで蒸発乾固する。

④　放冷後、ビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、水 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ 100mL に受ける。

⑤　ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す(4)。

⑥　ろ液を受けた全量フラスコ 100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1)　湿試料または風乾試料を用いてもよい。

注(2)　石英製がよい。

注(3)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

注(4)　ろ液との全量が 100mL を超えないように注意する。超えた場合は、ろ液をビーカーに移して加熱濃縮する。

b)　圧力容器法

①　乾燥試料(1)(0.1～1g)を密閉式のテフロン容器に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 5mL と塩酸 2mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解(5)する。

③　放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後(6)、テフロンビーカー 100mL に移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗いテフロンビーカーに入れ、加熱して、蒸発乾固する。

④　テフロンビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、テフロンビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ 100mL に受ける。

⑤　ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す。

⑥　ろ液を受けた全量フラスコ 100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(5)　分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

注(6)　液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

c)　溶媒抽出法

①　試験溶液の適量を分液ロート 200mL にとり、くえん酸水素アンモニウム溶液(200g/L) 10mL を加え、アンモニア水(1+1)を用いて pH9～9.5 に調節する(7)。

②　ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(50g/L)10mL を加え、水で全容を約 150mL として混ぜた後、酢酸ブチル 10mL を加えて 2～3 分間激しく振り混ぜる。

③　静置して水層と酢酸ブチル層とを十分分離した後、水層は別の分液ロート 200mL に入れ、酢酸ブチル層はビーカー50mL に入れる(8)。

④　水層を入れた分液ロートに酢酸ブチル 10mL を加えて 2～3 分間激しく振り混ぜる。

⑤　静置後、水層は捨て、酢酸ブチル層は先のビーカー50mL に入れる。

⑥　分液ロートは少量の酢酸ブチルで洗い、これを先のビーカー50mL に入れる。

⑦　酢酸ブチル層を入れたビーカーを熱板上で静かに加熱して、酢酸ブチルを揮散させる(9)。

⑧　放冷後、硝酸 4mL と過塩素酸 2mL を加え、熱板上で静かに加熱して有機物(ジエチルジチオカルバミン酸錯体)を酸化分解し、次いで蒸発乾固する。

⑨　1mol/L 硝酸 5mL を加え、加熱して析出物を溶解して全量フラスコ 25mL(10)に移し入れ、さらに少量の水でビーカーを洗って同様に移し入れた後、水を標線まで加え、これを測定溶液とする。

注(7)　メタクレゾールパープル指示薬(メタクレゾールパープル 0.1g をエタノール 50mL に溶かし、水で 100mL としたもの)を用いるとよい。指示薬 2～3 滴を加えた後、アンモニア水(1+1)を液が紅色を呈するまで加える。変色点が見にくい場合は pH 計または pH 試験紙を用いる。

注(8)　酢酸ブチル層に水分が混入しないように操作する。水分が混入すると ⑦の加熱時に突沸することがある。⑤及び⑥の場合もこれと同じように操作する。

注(9)　酢酸ブチルは完全に揮散させる。酢酸ブチルが残留すると、⑧の有機物の酸化分解が不十分になる。

注(10) 全量フラスコ 10mL を用いてもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：500～800℃、30～40 秒
原 子 化：1,600～2,200℃、3～6 秒
分析波長：228.8nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液または測定溶液の適量(11)をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に３濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(12)して、波長 228.8nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(13)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の

指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり(14)、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、カドミウムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(11)の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(12)して、波長 228.8nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(13)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(11) カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(12) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(13) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(14) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

カドミウムの添加量と指示値との関係線を作成し、カドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

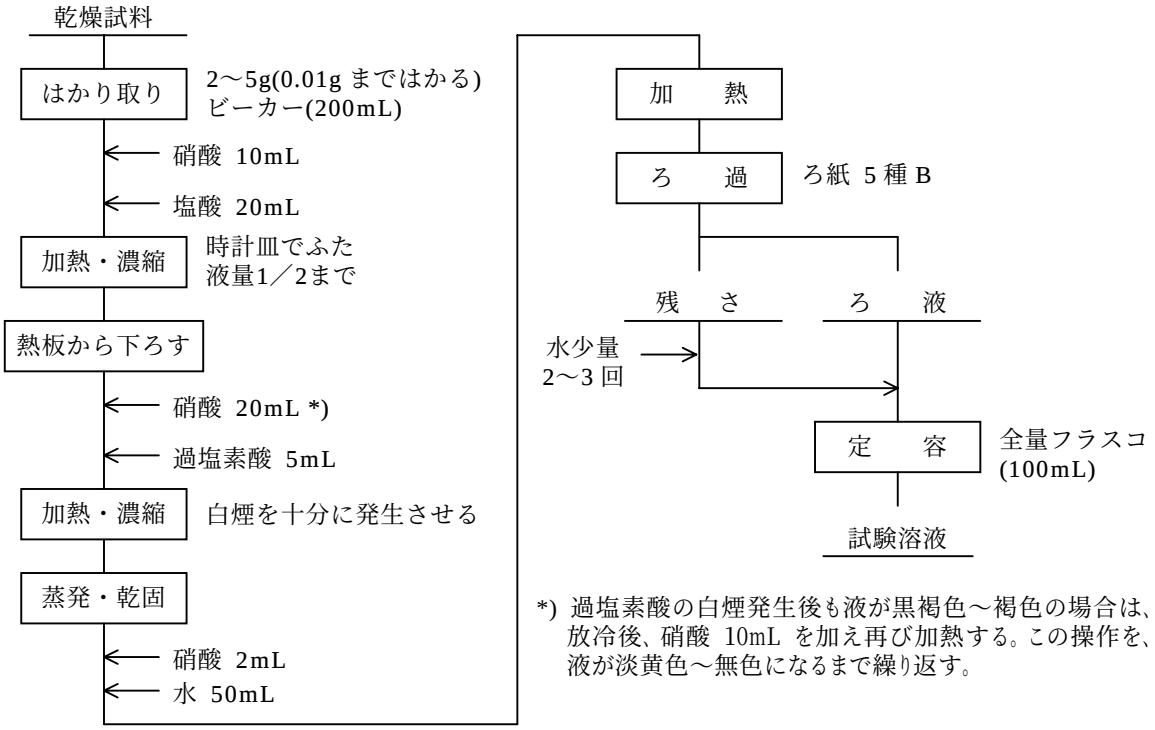
②　検量線法

検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

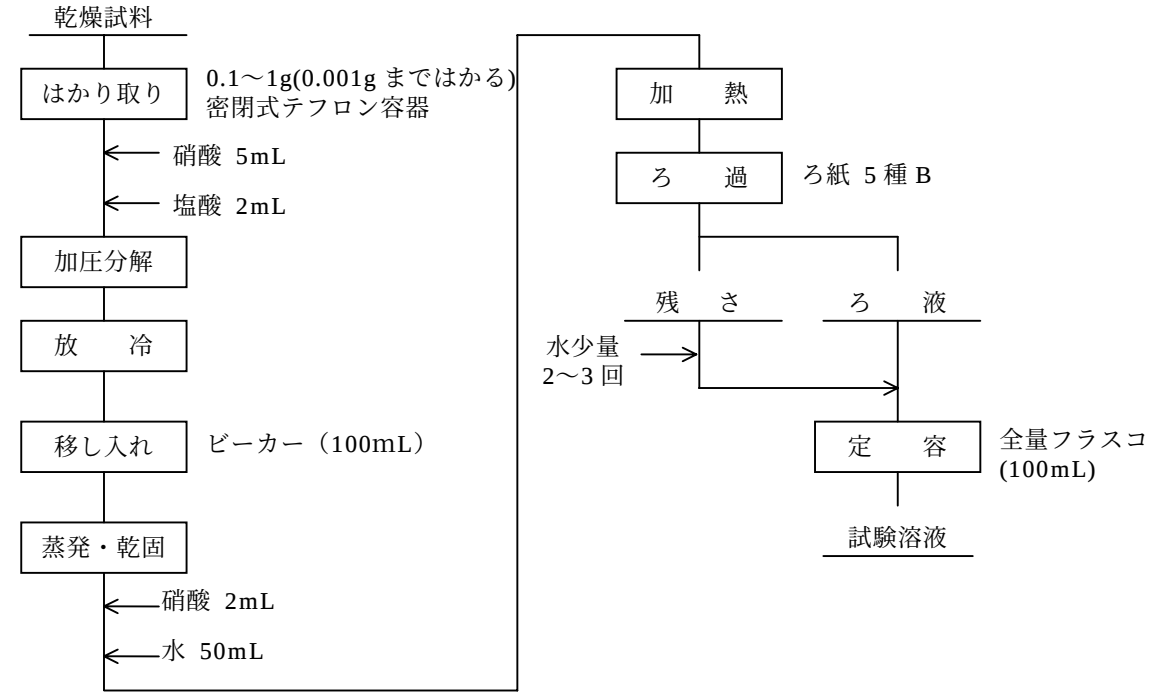
(6)　分析フローシート

分解操作は a)湿式分解法または b)圧力容器法、分離濃縮操作は c)溶媒抽出法、測定操作は d)電気加熱原子吸光法にそれぞれフローを示す。

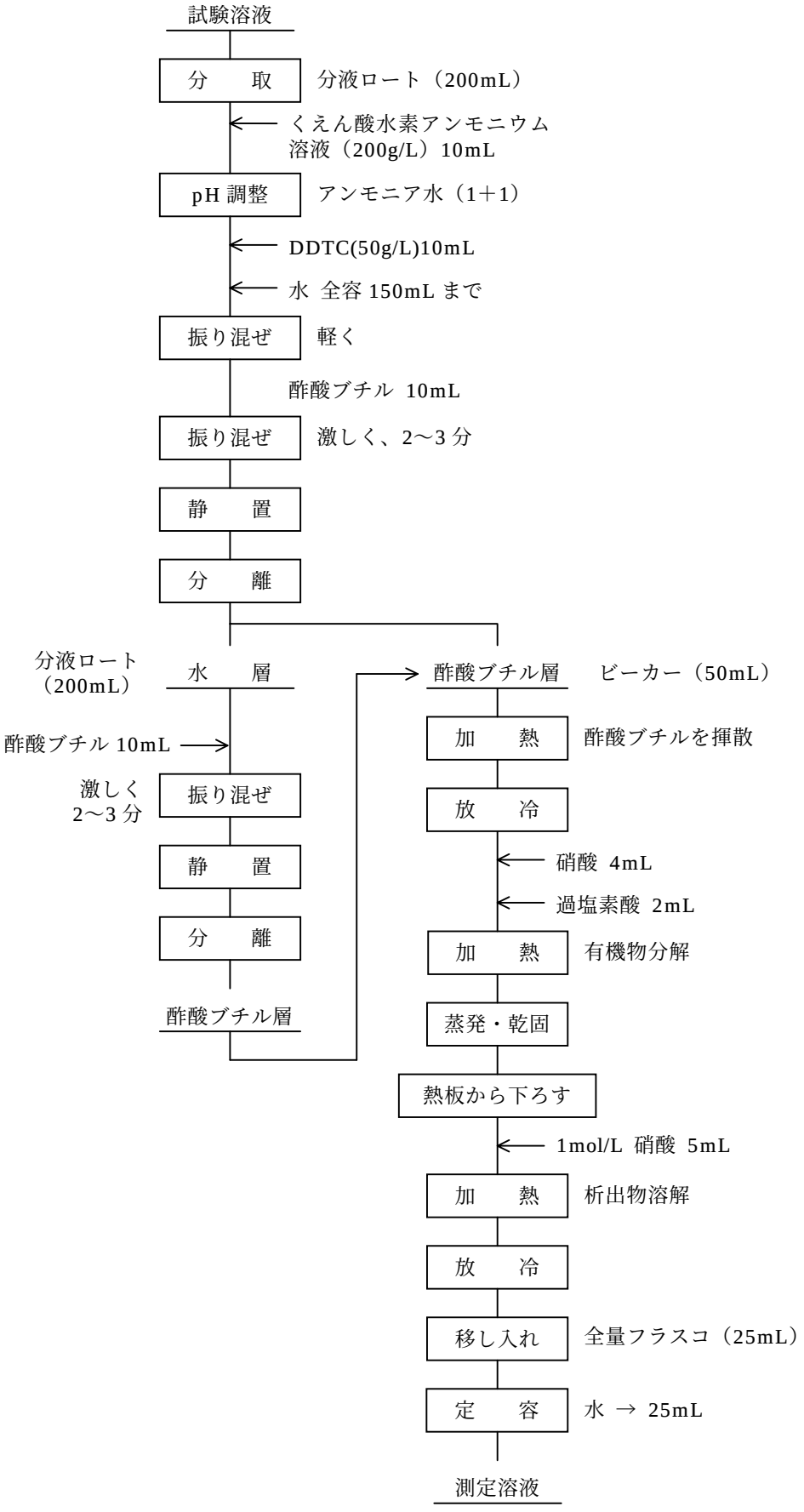
a)　湿式分解法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo)



b)　圧力容器法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、As、Se)

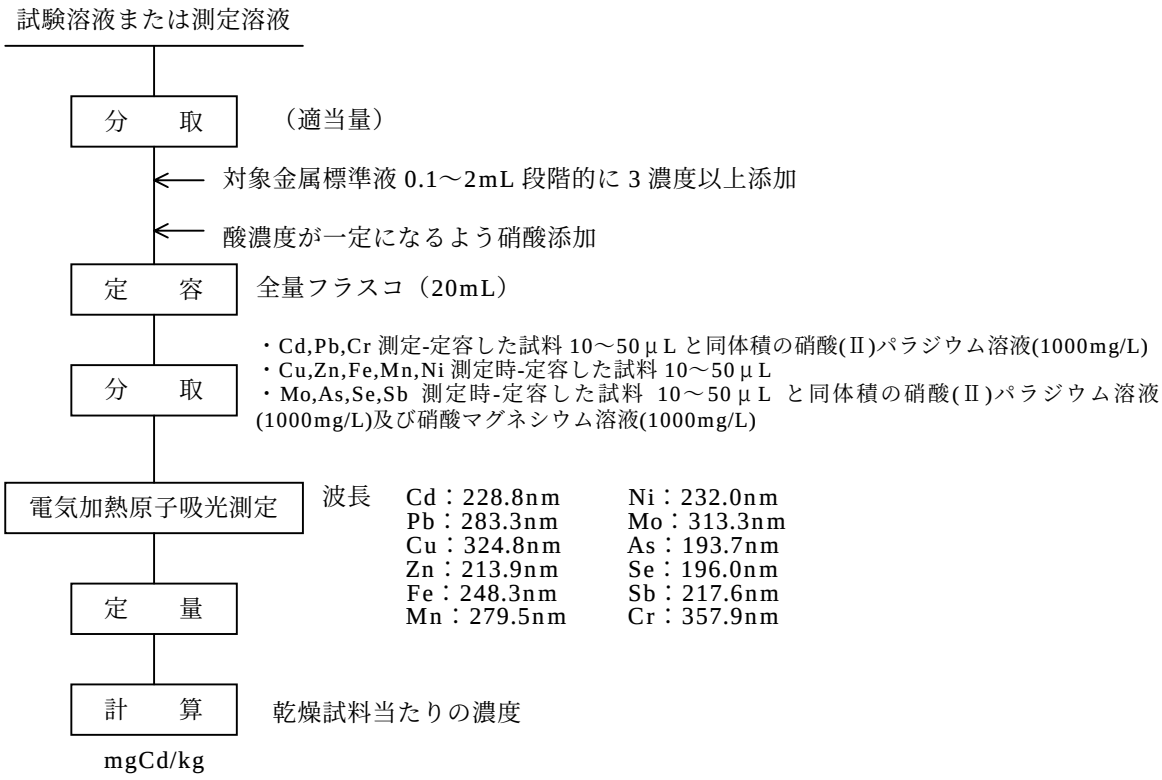


c)　溶媒抽出法(Cd、Pb、Cu、Ni)

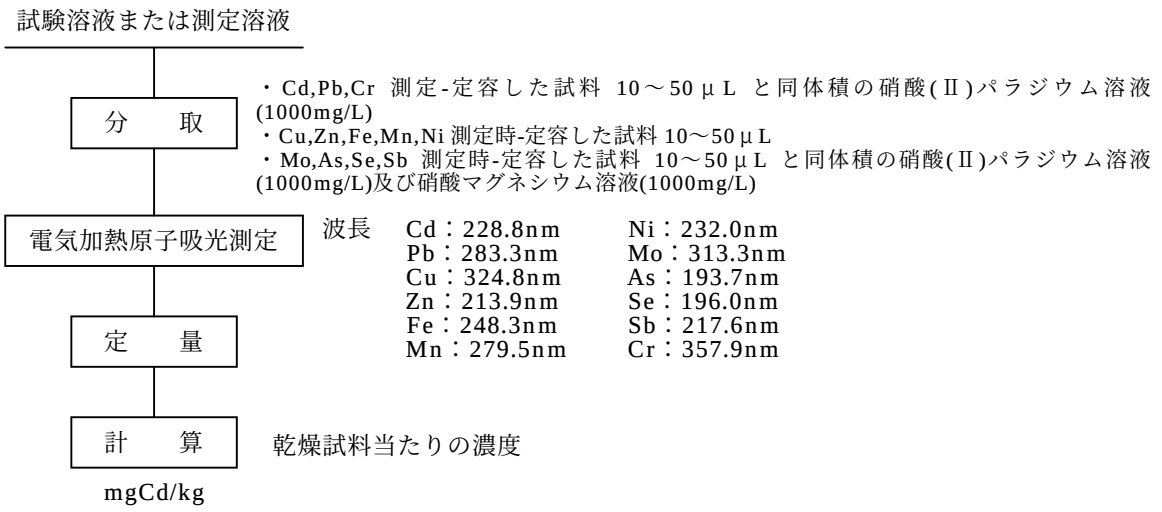


d)　電気加熱原子吸光法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、As、Se、Sb、Cr)

①　標準添加法



②　検量線法



5.1.2　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長228.8nm で測定してカドミウムを定量する。通常の底質試料の場合では、存在量が極微量であるため試験溶液を直接噴霧して測定するのは困難である。そのため、溶媒抽出法を用いて分離濃縮するのが一般的である。

(2) 試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**過塩素酸：**有害金属用または同等品。

d)　**カドミウム標準液(10μg/mL)：**5.1.1(2)j)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)50mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**カドミウム中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：228.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

カドミウム標準液(10μgCd/mL)0.5～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加

え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、カドミウムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液[(15)]をフレーム中に噴霧し、波長 228.8nm における指示値を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(15) カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

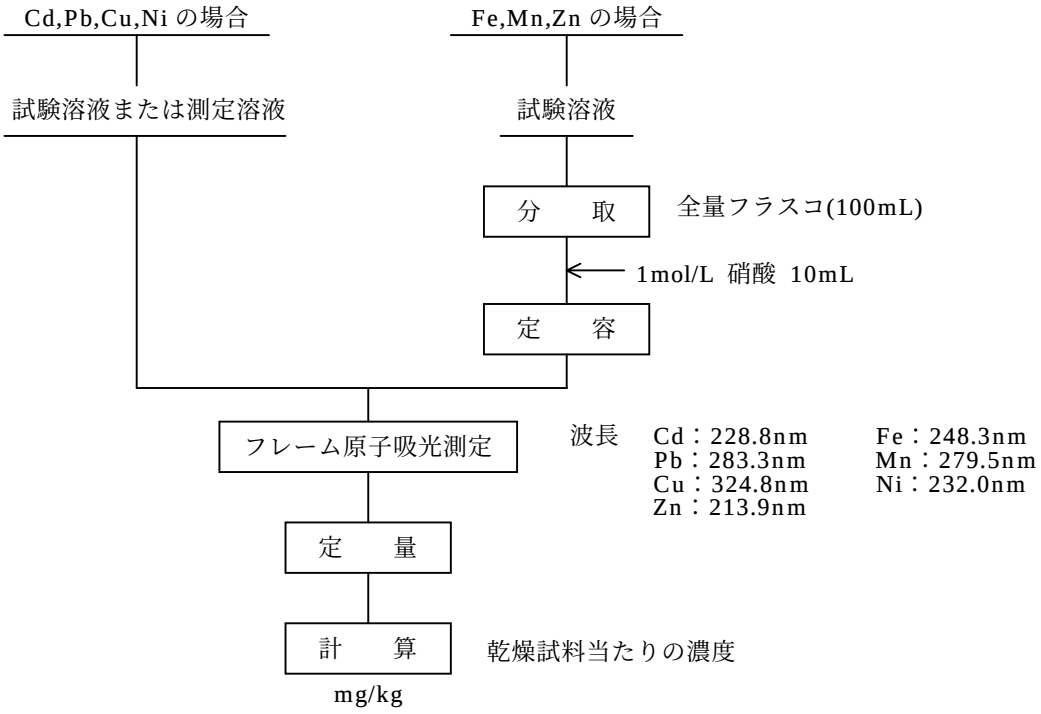
d)　定量及び計算

検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、濃縮分離操作の分析フローは、5.1.1(6)a)～c)を参照。測定法のフローは次のとおり。

a)　フレーム原子吸光法（Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni）



5.1.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ（ICP）中に噴霧し、カドミウムと内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、カドミウムのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてカドミウムを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ

1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　カドミウム標準液(1μgCd/mL)：5.1.1(2)k)による。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.1(2)j)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)、5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(0.1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)、5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)、5.9.1(2)i)のひ素標準液(0.1mgAs/mL)、5.12.1.1(2)i)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)のそれぞれ 10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。市販の混合標準液を用いてもよい。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]の 50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザー、またはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(16)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(16) イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：カドミウム(111、114)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

カドミウム標準液(1μgCd/mL)[17]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、カドミウムの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(17) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量[18]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、カドミウムとロジウムの質量/電荷数(m/z)[19]における指示値[20]を読み取り、カドミウムの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってカドミウムとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たカドミウムとロジウムとの比を補正する。

注(18) カドミウムの濃度が高い場合、または試料溶液中の総マトリックス濃度が 1g/L 以上の場合は、予め希釈した溶液を使用する。

注(19) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(20) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

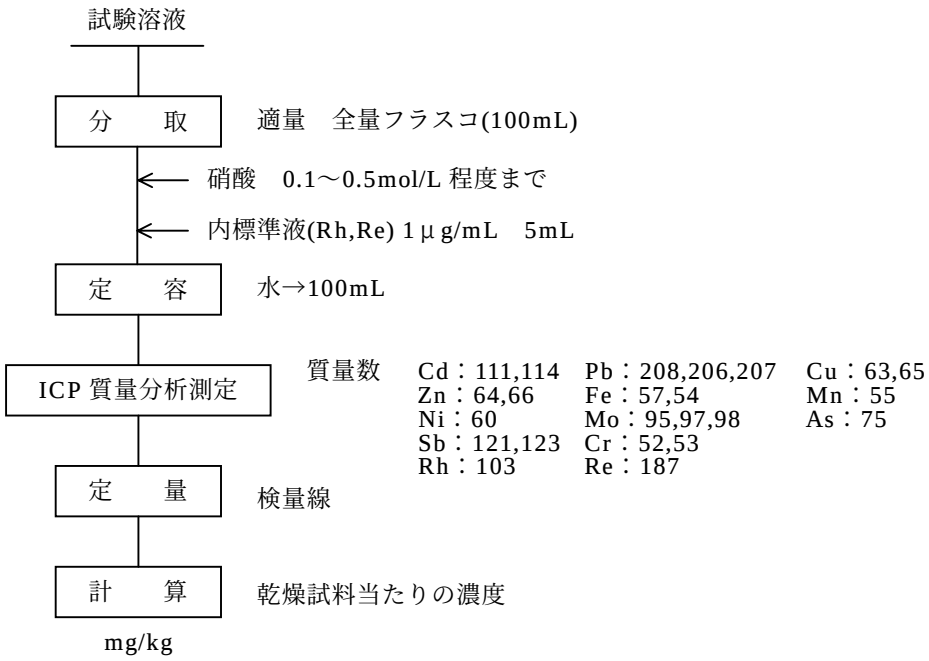
d)　定量及び計算

検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、濃縮分離については、5.1.1(6)a)～c)を参照。測定法のフローは次のとおり。

a)　ICP 質量分析法（Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、As、Sb、Cr）



5.1.4　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、カドミウムによる発光を測定してカドミウムを定量する。底質中の存在量に対して測定感度が低いため、測定が困難な場合があるので、その場合は溶媒抽出による分離濃縮を用いる。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　インジウム溶液(50μg/mL)：原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　カドミウム標準液(10μgCd/mL)：5.1.2(2)d)による。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.1(2)j)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)、5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(0.1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)、5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)、5.12.1.1(2)i)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)のそれぞれ 50mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。市販の混合標準液を用いてもよい。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　試料導入部：ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流

出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

② **発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③ **分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。必要に応じて 5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：228.802、226.502、214.438nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b) 検量線

カドミウム標準液(10μgCd/mL)[21] 0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコにとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、カドミウムの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(21) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c) 試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量[22]を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 228.802nm の発光強度を測定する[23][24][25]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってカドミウムの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(22) カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(23) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウ

ム標準液(50μg/mL)10mL を加え、c)①と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行ってカドミウムの波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、カドミウムとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、カドミウム標準液(10μgCd/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、c)①と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行ってカドミウムの波長と 451.131nm の発光強度を測定し、カドミウムの濃度に対するカドミウムとインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するカドミウムの量を求める。

注(24) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(25) 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

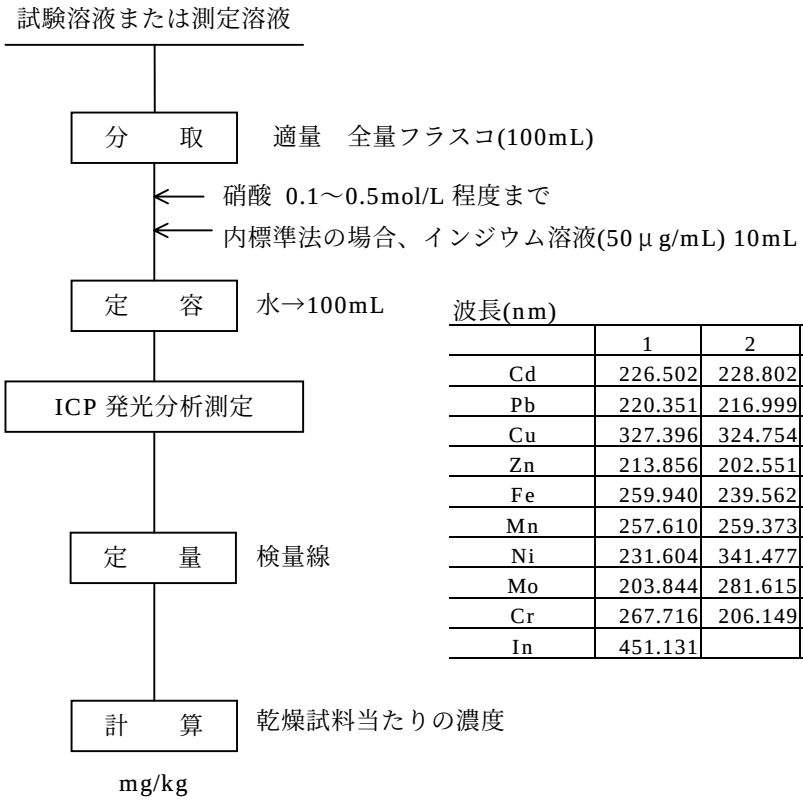
d)　定量及び計算

検量線からカドミウムの濃度を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、濃縮分離の分析フローは、5.1.1(6)a)～c)を参照。測定法のフローは次のとおり。

a)　ICP 発光分光分析法（Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr）



波長(nm)

	1	2	3	4
Cd	226.502	228.802	214.438	
Pb	220.351	216.999	405.782	
Cu	327.396	324.754	224.700	
Zn	213.856	202.551	206.191	
Fe	259.940	239.562	238.204	232.036
Mn	257.610	259.373	260.569	
Ni	231.604	341.477	221.647	
Mo	203.844	281.615	202.030	
Cr	267.716	206.149	205.552	
In	451.131			

5.2　鉛

5.2.1　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)を加えて電気加熱炉で原子化し、鉛による原子吸光を波長 283.3nm で測定して鉛を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)：**原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

d)　**鉛標準液(0.1mgPb/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液の鉛(100mgPb/L)を用いる。

e)　**鉛標準液(1μgPb/mL)：**鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**電気加熱原子吸光分析装置**

①　**加熱部：**炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　**光源部：**鉛中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　**マイクロピペット：**自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　**ガス**

アルゴン

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒

灰　　化：500～800℃、30～40 秒

原 子 化：1,800～2,500℃、3～6 秒
分析波長：283.3nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液または測定溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、鉛標準液(1μgPb/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(2)して、波長 283.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(3)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　鉛標準液(1μgPb/mL)1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり(4)、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(2)して、波長 283.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(3)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(2)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(3)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(4)　オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.2.2　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉛による原子吸光を波長 283.3nm で測定して鉛を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**鉛標準液(0.1mgPb/mL)：**5.2.1(2)d)による。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**鉛中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナーむ

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス：**アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により、試料を酸分解して試験溶液を作製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：283.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

鉛標準液(0.1mgPb/mL)0.5～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉛の量と指示値との関

係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(5)をフレーム中に噴霧し、波長 283.3nm における指示値を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(5)　鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.2.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛と内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、鉛のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めて鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　鉛標準液(1μg/mL)：5.2.1(2)e)による。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(6)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　**検出部：**検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(6)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：鉛(208、206、207)、レニウム(187)
高周波電力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補助ガス流量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

鉛標準液(1μgPb/mL)[7]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、レニウム溶液 (1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、レニウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、鉛の量に対する指示値とレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(7)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量[8]を全量フラスコ 100mL にとり、レニウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、鉛とレニウムの質量/電荷数(m/z)[9]における指示値[10]を読み取り、鉛の指示値とレニウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉛とレニウムの指示値との比を求め、試料について得た鉛とレニウムとの比を補正する。

注(8)　鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(9)　測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(10)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.2.4　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛による発光を測定して鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　インジウム標準液(50μg/mL)：原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　鉛標準液(10μgPb/mL)：5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　試料導入部：ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　発光部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　分光測光部：分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケン

シャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器を、マイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。必要に応じて 5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：220.351、216.999、405.782nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補　助　ガ　ス　流　量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

鉛標準液(10μgPb/mL)0.5～20mL[11]を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコにとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、鉛の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(11) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液の適量[12]を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉛の波長の発光強度を測定する[13][14][15]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉛の発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(12) 鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(13) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って鉛の波長 220.351nm と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、鉛とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、鉛標準液(10μgPb/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、

インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長 220.351nm と 451.131nm の発光強度を測定し、鉛の濃度に対する鉛とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当する鉛の量を求める。

注(14) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(15) 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.3　銅

5.3.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8nm で測定して銅を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2) 試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**銅標準液(0.1mgCu/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液の銅(100mgCu/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**銅中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス：**アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：324.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

銅標準液(0.1mgCu/mL)0.1～4mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 4mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、銅の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 324.8nm における指示値を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

d)　定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.3.2　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅による発光を 324.754nm で測定して銅を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム溶液(50μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　銅標準液(10μgCu/mL)：5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　**試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：327.396、324.754、224.700nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補　助　ガ　ス　流　量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

銅標準液(10μgCu/mL)0.1～20mL[2]を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコにとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、銅の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(2) 多元素を同時に定量する場合は、**混合標準液**[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量[3]を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、銅の波長の発光強度を測定する[4][5][6]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って銅の発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(3) 銅の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(4) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って銅の波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、銅とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、銅標準液(10μgCu/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と 451.131nm の発光強度を測定し、銅の濃度に対する銅とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当する銅の量を求める。

注(5) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要

がある。

注(6)　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.3.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅と内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、銅のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めて銅を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　銅標準液(1μgCu/mL)：銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される[7]。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10％ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(7)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：銅(63、65)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

銅標準液(1μgCu/mL)[8]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、銅の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量[9]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、銅とロジウムの質量/電荷数(m/z)[10]における指示値[11]を読み取り、銅の指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って銅とロジウムの指示値との比を求め、試料について得た銅とロジウムとの比を補正する。

注(9)　銅の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(10) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.3.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長 324.8nm で測定して銅を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　銅標準液(0.1mgCu/mL)：5.3.1(2)c)による。

d)　銅標準液(1μgCu/mL)：5.3.3(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：銅中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器。

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
原 子 化：2,200～2,700℃、3～6 秒
分析波長：324.8nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液または測定溶液の適量[12]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、銅標準液(1μgCu/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[13]して、波長 324.8nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[14]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　銅標準液(1μgCu/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[15]、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、銅の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液[1]の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[2]して、波長 324.8nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[3]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(12)　銅の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(13) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(14) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(15) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

銅の添加量と指示値との関係線を作成し、銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.4　亜鉛

5.4.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9nmで測定して亜鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557に規定するA3の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液の亜鉛(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**亜鉛中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：213.9nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)0.01～2mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 2mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長213.9nmにおける指示値を読む。

② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 亜鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

d) 定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.4.2 ＩＣＰ発光分光分析法

(1) 測定方法の前処理

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛による発光を測定して亜鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b) 硝酸：有害金属用または同等品。

c) インジウム溶液(50μg/mL)：市販の原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d) 亜鉛標準液(10μgZn/mL)：5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3) 器具及び装置

a) ICP 発光分光分析装置

① **試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

② **発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③ **分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5) 測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：213.856、202.551、206.191nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

亜鉛標準液(10μgZn/mL)[(1)] 0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、亜鉛の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(1)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液[(2)]の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、亜鉛の波長の発光強度を測定する[(3)(4)(5)]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って亜鉛の発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(2)　亜鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(3)　波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って亜鉛の波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、亜鉛とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、亜鉛標準液(10μgZn/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、亜鉛の濃度に対する亜鉛とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当する亜鉛の量を求める。

注(4)　塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(5)　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.4.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　試料の前処理

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛と内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、亜鉛のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めて亜鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　亜鉛標準液(1μgZn/mL)：5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(6)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(6)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて、密栓し電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試料溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：亜鉛(64、66)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

亜鉛標準液(1μgZn/mL)[7]0.1～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、亜鉛の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(7)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr、1μgB)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量[8]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、亜鉛とロジウムの質量/電荷数(m/z)[9]における指示値[10]を読み取り、亜鉛の指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って亜鉛とロジウムの指示値との比を求め、試料について得た亜鉛とロジウムとの比を補正する。

注(8)　亜鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(9)　測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(10) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.4.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛における原子吸光を波長 213.9nm で測定して亜鉛を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。特に希釈水の純度は測定誤差に大きく影響するため細心の注意が必要である。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　亜鉛標準液(0.1μgZn/mL)：5.4.3(2)e)の亜鉛標準液(1μgZn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：亜鉛中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
原　子　化：2,200～2,700℃、3～6 秒
分析線波長：213.9nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量[11]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、亜鉛標準液(0.1μgZn/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② この溶液の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長 213.9nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

① 亜鉛標準液(0.1μgZn/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[14]、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

② 別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

① 前処理した試験溶液 [11]の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

② 電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長 213.9nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(11) 亜鉛の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(12) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(13) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(14) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

亜鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.5　鉄

5.5.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長 248.3nm で測定して鉄を定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**鉄標準液(0.1mgFe/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液の鉄(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**鉄中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス**：空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器を、マイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：248.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

鉄標準液(0.1mgFe/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉄の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液(1)を、フレーム中に噴霧し、波長 248.3nm における指示値を読む。

② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 鉄の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

d) 定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.5.2 ＩＣＰ発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄による発光を測定して鉄を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b) 硝酸：有害金属用または同等品。

c) インジウム溶液(50μg/mL)：原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d) 鉄標準液(10μgFe/mL)：5.5.1(2)c)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3) 器具及び装置

a) ICP 発光分光分析装置

① 試料導入部：ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

② 発光部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③ 分光測光部：分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5) 測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：259.940、239.562、238.204、238.204nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

鉄標準液(10μgFe/mL)0.1～20mL[2]を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、鉄の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(2)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液[3]の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉄の波長の発光強度を測定する[4][5][6]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉄の発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(3)　鉄の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(4)　波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 50mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って鉄の波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、鉄とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、鉄標準液(10μgFe/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、鉄の濃度に対する鉄とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当する鉄の量を求める。

注(5)　塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(6)　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.5.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄と内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、鉄のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めて鉄を定量する。ArO 及び ArN によるバックグラウンドが高いので注意する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　鉄標準液(10μgFe/mL)：5.5.2(2)d)による。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(7)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(7)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法の操作を行い、試料を酸分解して試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：鉄(57、54)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニタしながらチューニングを行う。

b)　検量線

鉄標準液(10μgFe/mL)[8]0.5～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 50mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、鉄の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr、1μgB)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム (1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、鉄とロジウムの質量/電荷数(m/z)[9]における指示値[10]を読み取り、鉄の指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉄とロジウムの指示値との比を求め、試料について得た鉄とロジウムとの比を補正する。

注(9)　測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(10) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.5.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、鉄における原子吸光を波長 248.3nm で測定して鉄を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　鉄標準液(1μgFe/mL)：5.5.2(2)d)の鉄標準液(10μgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：鉄中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
原　子　化：2,200～2,700℃、3～6 秒
分 析 波 長：248.3nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量[11]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、鉄標準液(1μgFe/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長 248.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　鉄標準液(1μgFe/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[14]、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉄の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液 [11]の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長 248.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(11) 鉄の濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(12) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(13) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(14) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

鉄の添加量と指示値との関係線を作成し、鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.6　マンガン

5.6.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5nm で測定して鉄を定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**マンガン標準液(0.1mgMn/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のマンガン Mn(100mg/L)を用いる。

d)　**マンガン標準液(10μgMn/mL)：**マンガン標準液(0.1mgMn/mL)50mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**マンガン中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長 ：279.5nm

ランプ電流 ：ランプに記載の電流値以下

：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

マンガン標準液(10μgMn/mL)1～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 50mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 279.5nm における指示値を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1)　マンガンの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する

d)　定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.6.2　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンによる発光を測定してマンガンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品もの。

c)　インジウム溶液(50μg/mL)：原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　マンガン標準液(10μgMn/mL)：5.6.1(2)d)による。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　**試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：257.610、259.373、260.569nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補　助　ガ　ス　流　量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

マンガン標準液(10μgMn/mL)0.1～20mL(2)を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、マンガンの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(2)　多元素を同時に定量する場合は、**混合標準液**[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液(3)の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、マンガンの波長の発光強度を測定する(4)(5)(6)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってマンガンの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(3)　マンガンの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する

注(4)　波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行ってマンガンの波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、マンガンとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、マンガン標準液(10μgMn/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、マンガンの濃度に対するマンガンとインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するマンガンの量を求める。

注(5)　塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(6)　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこ

と（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.6.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、マンガンのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてマンガンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　マンガン標準液(1μgMn/mL)：5.6.1(2)d)のマンガン標準液(10μgMn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加えた後、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(7)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(7)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：マンガン(55)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

マンガン標準液(1μgMn/mL)[(8)]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、マンガンの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr、1μgB)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量[(9)]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、マンガンとロジウムの質量/電荷数(m/z)[(10)]における指示値[(11)]を読み取り、マンガンの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってマンガンとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たマンガンとロジウムとの比を補正する。

注(9)　マンガンの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(10)　測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の

m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.6.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンにおける原子吸光を波長 279.5nm で測定してマンガンを定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高くなるので測定には十分に留意する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　マンガン標準液(1μgMn/mL)：5.6.3(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：マンガン中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
原　子　化：2,200～2,700℃、3～6 秒
分 析 波 長：279.5nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量(12)をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、マンガン標準液(0.1μgMn/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② この溶液の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(13)して、波長 279.5nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(14)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

① マンガン標準液(1μgMn/mL)0.1～2mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり(15)、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

② 別に、水 2mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

① 前処理した試験溶液 (12)の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

② 電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(13)して、波長 279.5nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(14)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(12) カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(13) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(14) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(15) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

マンガンの添加量と指示値との関係線を作成し、マンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については 5.1.1(6)a)～b)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.7　ニッケル

5.7.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、ニッケルによる原子吸光を波長232.0nm で測定してニッケルを定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のニッケル(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

①　**光源部：**ニッケル中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

②　**フレーム原子化部：**予混合バーナー

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式などのいずれかの機構のもの。

b)　**ガス**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.2(4)a)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：232.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガ ス 流 量：アセチレン(1.7 L/min)、空気(15 L/min)

b)　**検量線**

ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ニッケルの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 232.0nm における指示値を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　ニッケルの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する

d)　定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.2(6)a)を参照。

5.7.2　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ニッケルによる発光を測定してニッケルを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸(1+1)：硝酸１容に水１容を混合したもの。

c)　インジウム溶液(50μg/mL)：市販の原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　ニッケル標準液(10μgNi/mL)：5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)50mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　**試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：231.604、341.477、221.647nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補　助　ガ　ス　流　量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

ニッケル標準液(10μgNi/mL)0.1～20mL[(2)]を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、ニッケルの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(2)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液[(3)]の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ニッケルの波長の発光強度を測定する[(4)(5)(6)]。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってニッケルの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(3)　ニッケルの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(4)　波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、①の試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行ってニッケルの波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、ニッケルとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、ニッケル標準液(10μgNi/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、ニッケルの濃度に対するニッケルとインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するニッケルの量を求める。

注(5)　塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要

がある。

注(6)　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.7.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ニッケルと内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、ニッケルのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてニッケルを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　レニウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　ニッケル標準液(1μg/mL)：5.7.1(2)c)**の**ニッケル標準液(0.1mg/mL)5mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される[7]。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10％ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(7)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：ニッケル(60)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ニッケル標準液(1μgNi/mL)[8]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、ニッケルの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr、1μgB)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量[9]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ニッケルとロジウムの質量/電荷数(m/z)[10]における指示値[11]を読み取り、ニッケルの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってニッケルとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たニッケルとロジウムとの比を補正する。

注(9)　ニッケルの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(10) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.7.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0nm で測定してニッケルを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)：5.7.1(2)c)による。

d)　ニッケル標準液(1μgNi/mL)：5.7.3(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：ニッケル中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
原　子　化：2,200～2,700℃、3～6 秒
分析線波長：232.0nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量[12]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、ニッケル標準液(0.1μgNi/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② この溶液の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[13]して、波長 232.0nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[14]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

① ニッケル標準液(1μgNi/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[15]、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

② 別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ニッケルの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液[12]の一定量(10～50μL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

② 電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[13]して、波長 232.0nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[14]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(12) ニッケルの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(13) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(14) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(15) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

ニッケルの添加量と指示値との関係線を作成し、ニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.8　モリブデン

5.8.1　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、モリブデンと内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、モリブデンのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてモリブデンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**ロジウム標準液(1μg/mL)：**市販の原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　**レニウム標準液(1μg/mL)：**市販の原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　**モリブデン標準液(1mgMo/mL)：**原子吸光分析用モリブデン標準液(1mg/mL)を用いる。

f)　**モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)：**モリブデン標準液(1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

g)　**モリブデン標準液(1μgMo/mL)：**モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)5mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。

h)　**混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：**5.1.3(2)f)による。

i)　**混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：**5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　**ICP 質量分析装置**

①　**試料導入部：**試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　**イオン化部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(6)。

③　**インターフェース部：**細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　**試料分析部：**走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　**検出部：**検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(6)　イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　**ガス**

アルゴン

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：モリブデン(95、97、98)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

モリブデン標準液(1μgMo/mL)[7]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、モリブデンの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(7)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr、1μgB)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、モリブデンとロジウムの質量/電荷数(m/z)[8]における指示値[9]を読み取り、モリブデンの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってモリブデンとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たモリブデンとロジウムとの比を補正する。

注(8)　測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(9)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.3(6)a)を参照。

5.8.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)及び硝酸マグネシウムを加えて電気加熱炉で原子化し、モリブデンにおける原子吸光を波長 313.3nm で測定してモリブデンを定量する。この方法は、安定な酸化物の形成によるメモリー効果により測定が難しく、機器の状態によっても再現性が劣るので、測定に関しては十分に注意する。また、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

d)　硝酸マグネシウム溶液(1000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸マグネシウム溶液を希釈して用いる。

e)　モリブデン標準液(1μgMo/mL)：5.8.1(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。パイロ化コーティングされているキュベットを用いる。

②　光源部：モリブデン中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

灰　　化：600～1,000℃、30～40 秒
乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
原　子　化：2,700～2,800℃、3～6 秒
分 析 波 長：313.3nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、モリブデン標準液(0.1μgMo/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1000μg/mL)(2)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(3)して、波長 313.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(4)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　モリブデン標準液(1μgMo/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり(5)、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1000μg/mL) (2)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1000μg/mL) (2)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、モリブデンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液 (1)の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1000μg/mL) (2)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(3)して、波長 313.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む(4)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(2)　混合した溶液を使用してもよい。

注(3)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存

する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(4)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(5)　オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

モリブデンの添加量と指示値との関係線を作成し、モリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.1(6)d)を参照。

5.8.3　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、モリブデンによる発光を測定してモリブデンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　インジウム溶液(50μg/mL)：原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　モリブデン標準液(10μgMo/mL)：5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

①　試料導入部：ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　発光部：トーチ、誘導コイルで構成され、トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　分光測光部：分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：モリブデン 203.844、281.615、202.030nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補　助　ガ　ス　流　量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

モリブデン標準液(10μgMo/mL)0.1～20mL[10]を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、モリブデンの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(10) 多元素を同時に定量する場合は、**混合標準液**[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、モリブデンの波長の発光強度を測定する[11][12][13]。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってモリブデンの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(11) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、①の試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行ってモリブデンの波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の波長の発光強度を測定し、モリブデンとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、モリブデン標準液(10μgMo/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行って波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、モリブデンの濃度に対するモリブデンとインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するモリブデンの量を求める。

注(12) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(13) 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作については 5.1.1(6)a)～b)、測定操作については 5.1.4(6)a)を参照。

5.9　ひ素

5.9.1　水素化物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを加熱された石英管に導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7nm で測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**塩酸：**ひ素分析用、有害金属用または同等品。

d)　**硫酸：**有害金属用または同等品。

e)　**塩酸(1+1)：**塩酸１容に水１容を混合したもの。

f)　**硫酸(1+1)：**硫酸１容に水１容を混合したもの。

g)　**よう化カリウム溶液(200g/L)：**JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

h)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：**テトラヒドロほう酸ナトリウム $NaBH_4$10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

i)　**ひ素標準液(0.1mgAs/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のひ素(100mg/L)を用いる。

j)　**ひ素標準液(1μgAs/mL)：**ひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

k)　**ひ素標準液(0.1μgAs/mL)：**ひ素標準液(1μgAs/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**原子吸光分析装置**

①　**光源部：**ひ素中空陰極ランプまたはひ素高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は専用の電源が必要になる。

②　**原子化部：**加熱石英セル(1)。

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器。

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

注(1)　セルの加熱には電気加熱方式やフレーム加熱方式がある。

b)　**ガス（フレーム加熱用）**

①　**燃料ガス：**アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**水素化物発生装置**

水素化物発生装置は、１回の測定ごとにテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を混合して水素化物を発生させるバッチ式水素化物発生装置と、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)とがある。

(4)　前処理操作

次に示す a)湿式分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

a)　**湿式分解法**

① 湿試料[2]の適量(乾燥物質量として約 2g 程度)をビーカー[3]200mL に 0.01g の桁まではかり取る。

② 硝酸 15mL、(1+1)硫酸 15mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で静かに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする[4]。

③ 液量が約 15mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 10mL を加えて再び加熱する。硝酸を添加して加熱するこの操作を二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す[5]。

④ ビーカーを熱板から下ろし、硝酸 5mL、過塩素酸 2～3mL を加えて加熱を続け、過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後[6]、放冷する。

⑤ ビーカーの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を十分に発生させ[7]、液量が約５mL になったら放冷する。

⑥ 水約 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待ってろ紙 5 種Ｂでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(2) 風乾試料を用いてもよい。

注(3) ビーカーによってはひ素が溶出するものがあるから良質のものを用いる。なお、四ふっ化エチレン樹脂製のビーカーは過度の強熱には注意する。

注(4) 分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

注(5) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の酸化を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

注(6) 過塩素酸白煙が発生したとき、液に着色(黒褐色や褐色)のある場合は直ちに加熱をやめ、放冷後、硝酸 10mL を加えて再び加熱する操作を繰り返す。

注(7) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

(5) 測定

a) 測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分 析 波 長：193.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b) 検量線

ひ素標準液(0.1μgAs/mL)0.5～5mL を反応容器または全量フラスコ 20mL に段階的にとり、塩酸(1+1)4mL を加え、水で 20mL とした後、c).1②～④または c).2②～④の操作を行う。別に、水 5mL を反応容器または全量フラスコ 20mL にとり、塩酸(1+1)4mL を加え、水で 20mL とし、c).1②～④または c).2②～④の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

水素化物発生装置の方式により、次のバッチ式または連続式の操作に従い測定する。

c).1 バッチ式水素化物発生装置を用いる場合

① 試験溶液の適量を水素化ひ素発生装置の反応容器にとり、塩酸(1+1)4mL と水を加えて 20mL とする。

② よう化カリウム溶液(200g/L)2mL[8]を加えて静かに振り混ぜ、約 15 分間放置する。

③ 水素化ひ素発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴンで置換した後、

テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を手早く(9)反応容器中に加え(10)、マグネチックスターラーを作動して水素化ひ素を発生させる。

④　コックを回転して、水素化ひ素を加熱吸収セルに導き、波長 193.7nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む。

⑤　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(8)　鉄、ニッケル、コバルトはそれぞれ、ひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害するが、よう化カリウムの添加によって鉄の妨害は 1,000 倍量程度の共存まで許容できる。

注(9)　水素化ひ素はテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液添加直後に急激に発生するので、逃がさないようにする。

注(10) 水素化物発生装置の定量ポンプを用いて加えてもよい。

c).2　連続式水素化物発生装置を用いる場合

①　試験溶液の適量を全量フラスコ 20mL にとり、塩酸(1+1)4mL を加え、水を標線まで加える。

②　よう化カリウム溶液(200g/L)2mL(8)を加えて静かに振り混ぜ、約 15 分間放置する。

③　水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試験溶液、塩酸(1～6mol/L)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(11)で連続的に装置内に導入し、水素化ひ素を発生させる。

④　発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7nm の指示値を読む。

⑤　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(11) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

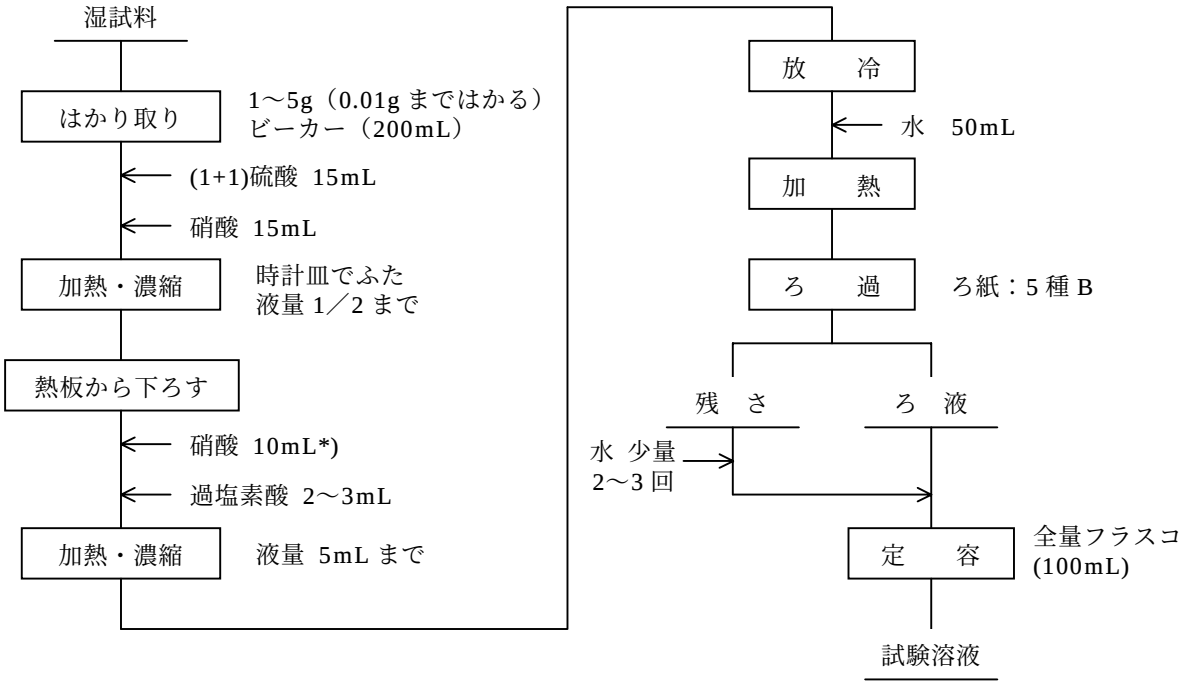
d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

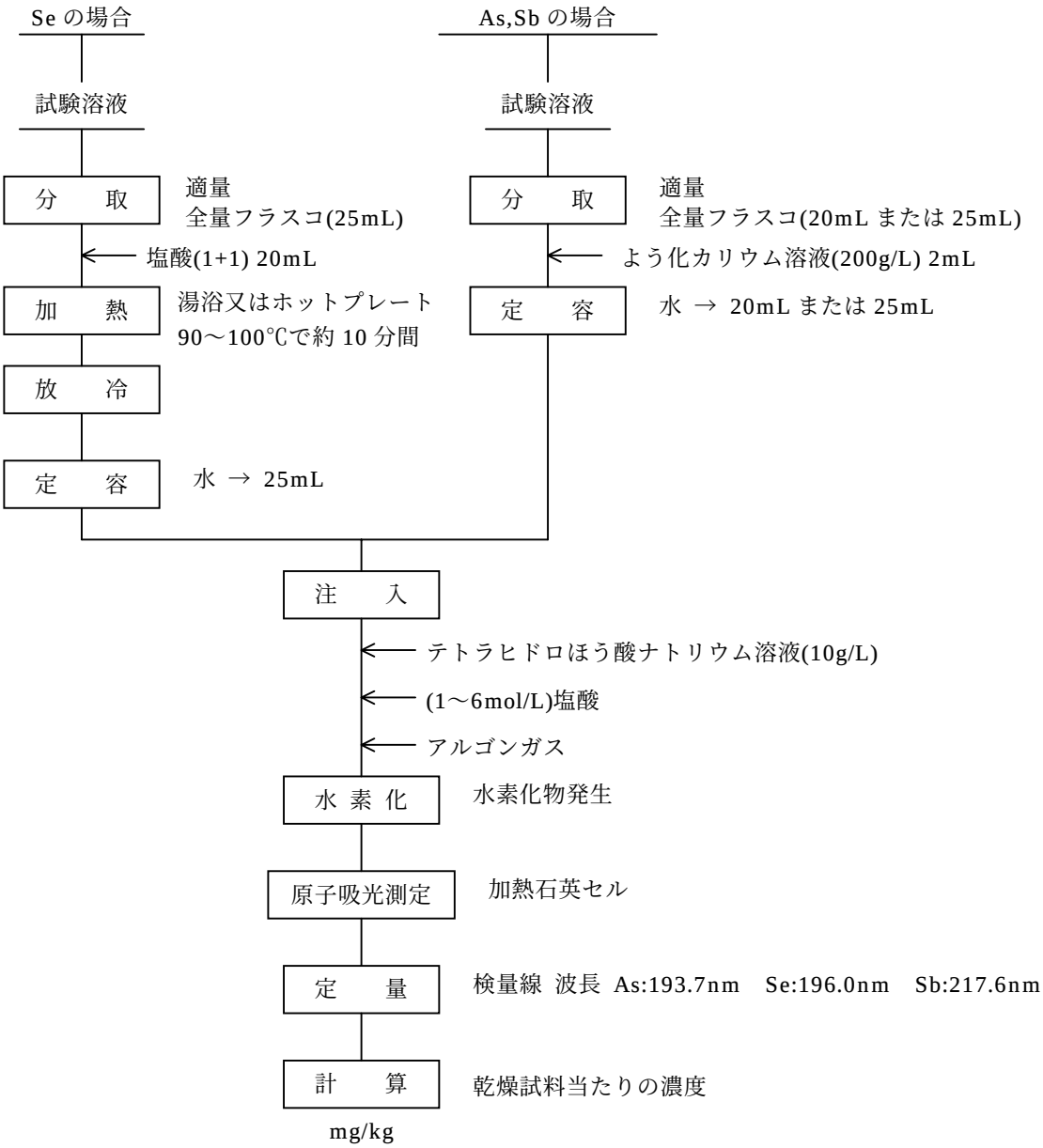
分解操作は a)、測定操作は b)にそれぞれフローを示す。

a)　湿式分解法(As、Se)



*）過塩素酸の白煙発生後も液が黒褐色～褐色の場合は、放冷後、硝酸 10mL を加え再び加熱する。この操作を、液が淡黄色～無色になるまで繰り返す。

b)　水素化物発生原子吸光法(As、Se、Sb)



5.9.2　水素化物発生 ICP 発光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ひ素による発光を波長 193.696nm で測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　塩酸：有害金属用または同等品。

c)　臭化カリウム溶液(1mol/L)：JIS K 8506 に規定する臭化カリウム 11.9g を水に溶かして 100mL とする。

d)　テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：5.9.1(2)h)による。

e)　ひ素標準液(0.1μgAs/mL)：5.9.1(2)k)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光装置

①　発光部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

②　分光測光部：分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器とマルチチャンネル型分光器がある。検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　ガス

アルゴン

c)　水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる、連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)を用いる。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分析波長	：193.696nm
高周波出力	：1.2～1.5kW
プラズマガス流量	：16L/min
補助ガス流量	：0.5L/min
キャリヤーガス流量	：1.0L/min

b)　検量線

ひ素標準液(0.1μgAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、c)③～④の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 50mL にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、c)③～④の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、ひ素の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量をビーカー100mL にとり、塩酸 8mL 及び臭化カリウム溶液(1mol/L)8mL を加え、約 50℃で約 50 分間加熱する。

②　室温まで冷却した後、この溶液を全量フラスコ 50mL に移し入れ、水を標線まで加える。

③　水素化ひ素発生装置と ICP 発光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら②の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)及び塩酸[12] (1～6mol/L)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入[13]し、水素化ひ素を発生させる。

④　水素化ひ素を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 193.696nm の発光強度を測定する。

⑤　空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液につい

て、①～④の操作を行って発光強度を読み取り、試料について得た発光強度を補正する。

注(12) 装置によってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度は異なる。

注(13) 装置によって試料、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の流量は異なる。

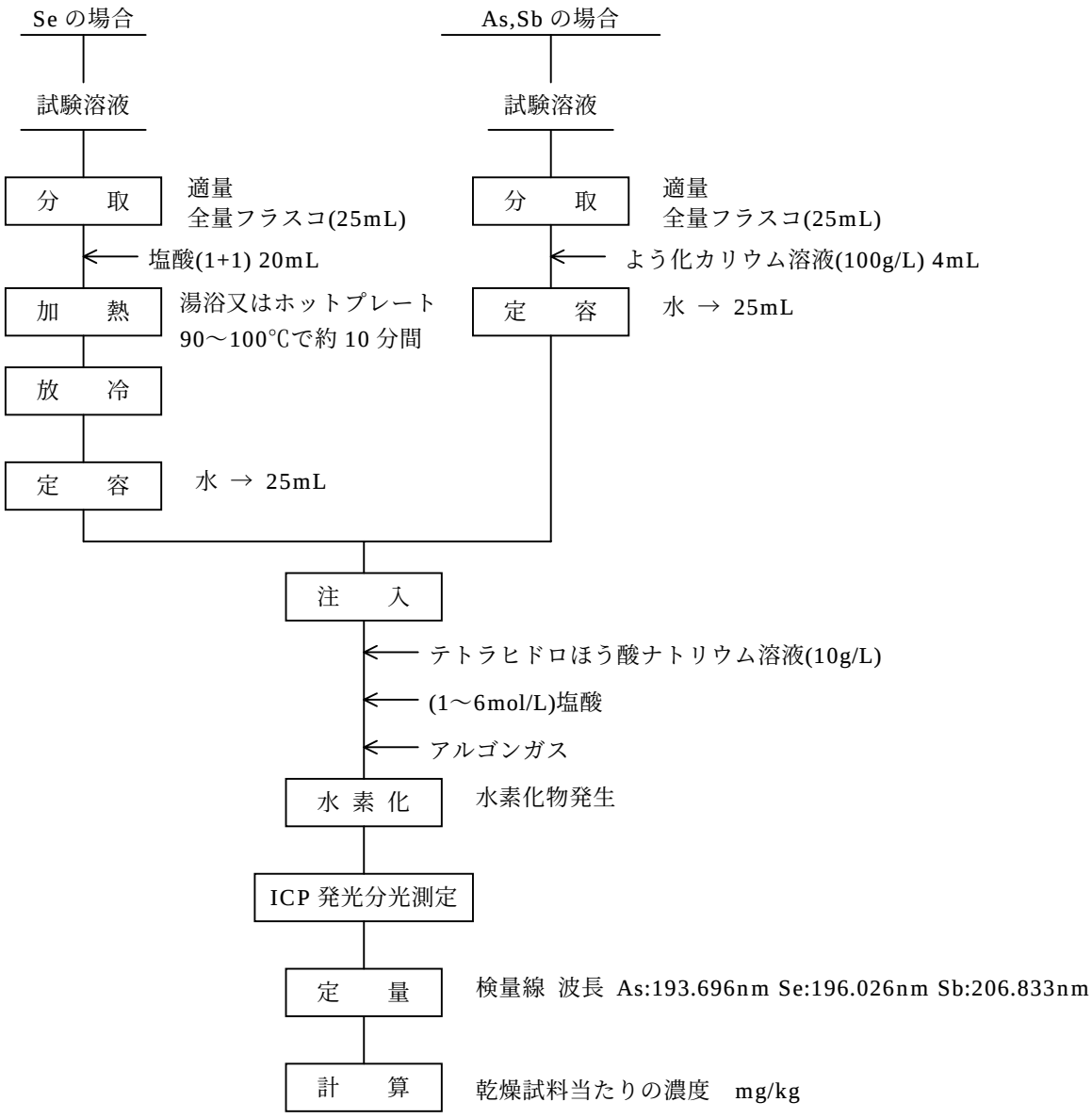
d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.9.1(6)a)を参照、測定操作は下記に示す。

a)　水素化物発生 ICP 発光分析法(As、Se、Sb)



5.9.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ひ素と内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、ひ素のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてひ素を定量する。この方法は、塩素イオンに起因する分子イオン(ArCl 等)の干渉を受けるため、希釈等により分子イオンの影響が無視できる

場合に適用する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　ひ素標準液(0.1mgAs/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のひ素(100mg/L)を用いる。

e)　ひ素標準液(1μgAs/mL)：ひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：5.1.3(2)f)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(14)。

③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは 2 次電子増倍管。

注(14) イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1.(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：ひ素(75)、ロジウム(103)

高　周　波　電　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ひ素標準液(1μgAs/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、ひ素の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ひ素とロジウムの質量/電荷数(m/z)[18]における指示値[19]を読み取り、ひ素の指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってひ素とロジウムの指示値との比を求め、試料について得たひ素とロジウムとの比を補正する。

注(18) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(19) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.1.1.(6)b)を、測定操作は 5.1.3(6)a)を参照。

5.9.4　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)及び硝酸マグネシ

ウムを加えて電気加熱炉で原子化し、ひ素における原子吸光を波長 193.7nm で測定してひ素を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ひ素標準液(1μgAs/mL)：5.9.3(2)e)による。

d)　硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

e)　硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸マグネシウム溶液を希釈して用いる。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：ひ素中空陰極ランプまたはひ素高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は専用の電源が必要になる。（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：600～1,200℃、30～40 秒
原 子 化：2,000～2,400℃、3～6 秒
分析波長：193.7nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量[20]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、ひ素標準液(1μgAs/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶

液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[21]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[22]して、波長 193.7nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[23]。

③ 空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c) 検量線法による測定

c).1 検量線

① ひ素標準液(1μgAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[24]、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL) と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[23]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

② 別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL) と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[23]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2 試料の測定

① 前処理した試験溶液[20]の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[21]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

② 電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[22]して、波長 193.7nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[23]。

③ 空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(20) カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(21) 混合した溶液を使用してもよい。

注(22) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(23) 引き続いて①～②の操作を少なくとも３回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(24) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d) 定量及び計算

① 標準添加法

ひ素の添加量と指示値との関係線を作成し、ひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

② 検量線法

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解操作は 5.9.1(6)a)または 5.1.1(6)b)、測定操作は 5.1.1(6)d)を参照。

5.9.5 ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、ひ素を水素化ひ素として発生させ、ジエチルジチオカルバミド酸銀(*N,N*―ジエチルジチオカルバミン酸銀)のクロロホルム溶液に吸収させ、生成する赤紫の吸光度を測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　塩酸：ひ素分析用、有害金属用または同等品。

d)　硫酸：有害金属用または同等品。

e)　塩酸(1+1)：塩酸１容に水１容を混合したもの。

f)　硫酸(1+5)：硫酸１容に水５容を混合したもの。

g)　よう化カリウム溶液(200g/L)：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

h)　塩化すず(Ⅱ)溶液：JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 40g を塩酸に溶かし、塩酸で 100mL とする。小粒のすず 2～3 個を加え褐色びんに入れて保存する。使用時に水で 10 倍に薄める。

i)　酢酸鉛(Ⅱ)溶液(100g/L)：JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 12g を酢酸 1、2 滴と水に溶かして 100mL とする。

j)　亜鉛：ひ素分析用(砂状 1,000～1,410μm)のもの。

k)　ジエチルジチオカルバミド酸銀溶液：JIS K 9512 に規定する *N,N*―ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.25g とブルシン二水和物 0.1g をクロロホルムに溶かして 100mL とする。暗所に保存する。

l)　クロロホルム：JIS K 8322 に規定するもの。

m)　ひ素標準液(1μgAs/mL)：5.9.1(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　分光光度計

b)　水素化物発生装置：水素化ひ素発生瓶、水素化ひ素吸収管

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

分光光度計の分析条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：510nm

b)　検量線

ひ素標準液(1μgAs/mL)2～10mL を水素化ひ素発生びんに段階的にとり、硫酸(1+1)6mL を加えた後[25]、水で約 40mL とした後、c)②～⑥の操作を行い、ひ素の量と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(25) 鉄を多量に含有する試料を対象とする場合は、これに鉄(Ⅲ)溶液［塩化鉄(Ⅲ)六水和物 5g または硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム十二水和物 9g を塩酸 5mL と水に溶かして 100mL とする。］2mL を加える。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量を水素化ひ素発生びんにとり、溶液中にすでに含まれている硫酸との合量

が硫酸として約 3mL になるように硫酸(1+1)を加えた後、水を加え約 40mL とする。

② 塩酸(1+1)2mL、よう化カリウム溶液(200g/L)15mL 及び塩化すず(Ⅱ)溶液 5mL を加えて静かに振り混ぜ、10 分間放置する。

③ 水素化ひ素発生びん、導管及びジエチルジチオカルバミド酸銀溶液 5mL を入れた水素化ひ素吸収管を連結した後、水素化ひ素発生びんに亜鉛約 5g を手早く投入する。

④ 水素化ひ素発生びんを約 25℃の水槽に入れ、約１時間放置してジエチルジチオカルバミド酸銀溶液に水素化ひ素を吸収、発色させる。

⑤ この溶液にクロロホルムを加えて正確に 5mL とする。

⑥ 溶液の一部を吸収セルに(10mm)に移し、クロロホルムを対照として波長 510nm 付近の吸光度を測定する。

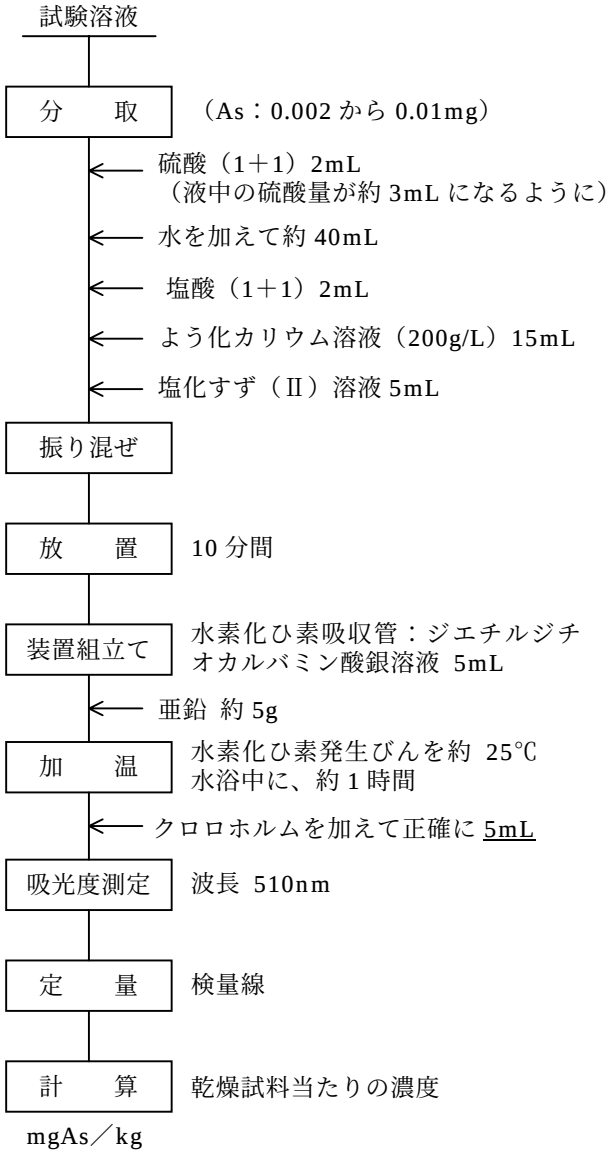
⑦ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。

d) 定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分析フローは下記に示すとおり。



5.10　セレン

5.10.1　水素化合物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えてセレン化水素を発生させる。これを加熱された石英管に導き、セレンによる原子吸光を波長 196.0nm で測定してセレンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

d)　**塩酸(1+1)：**有害金属用または同等品の塩酸１容に水１容を混合したもの。

c)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：**テトラヒドロほう酸ナトリウム $NaBH_4$10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

d)　**セレン標準液(1mgSe/mL)：**原子吸光用標準液のセレン(1,000mg/L)を用いる。

e)　**セレン標準液(10μgSe/mL)：**セレン標準液(1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

f)　**セレン標準液(0.1μgSe/mL)：**セレン標準液(10μgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**原子吸光分析装置**

①　**光源部：**セレン中空陰極ランプまたはセレン高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は、専用の電源が必要になる。

②　**原子化部：**加熱石英セル(1)。

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器。

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

注(1)　セルの加熱には電気加熱方式やフレーム加熱方式がある。

b)　**ガス（フレーム加熱用）**

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**水素化物発生装置**

水素化物発生装置は、1 回の測定ごとにテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を混合して水素化物を発生させるバッチ式水素化物発生装置と、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)とがある。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5) 測定

a)　**測定条件**

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：196.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　**検量線**

セレン標準液(0.1μgSe/mL)0.5～3mL をビーカー100mL にとり、c).1③～⑥または c).2③～⑥

の操作を行う。別に、水 3mL をビーカー100mL にとり、c).1③～⑥または c).2③～⑥の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

水素化物発生装置の方式により、次のバッチ式または連続式の操作に従い測定する。

c).1　バッチ式水素化物発生装置を用いる場合

①　試験溶液(2)の適量をビーカー100mL にとり、硫酸(1+1)1mL 及び硝酸 2mL を加える。

②　加熱板上で乾固する直前まで加熱する。

③　放冷した後、ビーカーに塩酸(1+1)20m を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。

④　放冷した後、セレン化水素発生装置の反応容器に移し入れ、水を加えて 25mL とする。

⑤　セレン化水素発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴンで置換した後、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を手早く(3)反応容器中に加え(4)、マグネチックスターラーを作動してセレン化水素を発生させる。

⑥　コックを回転して、セレン化水素化を加熱吸収セルに導き、波長 196.0nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む。

⑦　空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(2)　鉄(Ⅲ)及び銅(Ⅱ)はそれぞれセレンの 10,000 倍量、50 倍量以上共存すると妨害する。このような元素を多量に含む試料で、鉄の場合には、しゅう酸カリウム(300g/L)5mL を、銅の場合には、しゅう酸カリウム(300g/L)5mL、塩化鉄(Ⅲ)溶液(100g/L)1mL 及び塩化アンモニウム 2g を加える。

また、ひ素(Ⅲ)、ニッケル、バナジウム(Ⅴ)は、セレンの 10 倍程度まで許容できる。これらの元素が多量に共存する場合は標準添加法を用いる。

注(3)　水素化セレンはテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液添加直後に急激に発生するので逃さないようにする。

注(4)　水素化物発生装置の定量ポンプを用いて加えてもよい。

c).2　連続式水素化物発生装置を用いる場合

①　試験溶液(2)の適量をビーカー100mL にとり、硫酸(1+1)1mL 及び硝酸 2mL を加える。

②　加熱板上で乾固する直前まで加熱する。

③　放冷した後、塩酸(1+1)20mL を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。

④　放冷した後、全量フラスコ 25mL に移し入れ、水を標線まで加える。

⑤　水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(5)で連続的に装置内に導入し、水素化セレンを発生させる。

⑥　発生した水素化セレンと廃液を分離した後、水素化セレンを含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 196.0nm の指示値を読む。

⑦　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(5)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

d)　定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.9.1(6)a)、測定操作は 5.9.1(6)b)を参照。

5.10.2　水素化合物発生 ICP 発光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えてセレン化水素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンによる発光を波長 196.026nm で測定してセレンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩酸：**有害金属用または同等品。

c)　**臭化カリウム溶液(1mol/L)：**5.9.2(2)c)による。

d)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：**5.10.1(2)c)による。

e)　**セレン標準液(0.1μgSe/mL)：**5.10.1(2)f)による。

(3)　器具及び装置

a)　**ICP 発光装置**

①　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

②　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器とマルチチャンネル型分光器がある。検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

b)　**ガス**

アルゴン

c)　**水素化物発生装置**

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる、連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)を用いる。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：196.026nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　**検量線**

セレン標準液(0.1μgSe/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、c)③～④の操作を行う。別に水 5mL を全量フラスコ 50mL にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、c)③～④の操作を行って標準液につい

て得た発光強度を補正し、セレンの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液(2)の適量をビーカー100mL にとり、塩酸 8mL 及び臭化カリウム溶液(1mol/L)8mL を加え、約 50℃で約 50 分間加熱する。

②　室温まで冷却した後、この溶液を全量フラスコ 50mL に移し入れ、水を標線まで加える。

③　セレン化水素発生装置と ICP 発光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら②の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)及び塩酸(1～6mol/L)(6)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入(7)し、セレン化水素を発生させる。

④　セレン化水素を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 196.026nm の発光強度を測定する。

⑤　空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(6)　装置によってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度は異なる。

注(7)　装置によって試料、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の流量は異なる。

d)　定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.9.1(6)a)、測定操作は 5.9.2(6)a)を参照。

5.10.3　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)及び硝酸マグネシウムを加えて電気加熱炉で原子化し、セレンにおける原子吸光を波長 196.0nm で測定してセレンを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　セレン標準液(10μgSe/mL)：5.10.1(2)d)のセレン標準液(1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する

d)　セレン標準液(1μgSe/mL)：c)のセレン標準液(10μgSe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

e)　硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

f)　硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸マグネシウム溶液を希釈して用いる。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　**加熱部：**炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

② **光源部：**セレン中空陰極ランプまたはセレン高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は専用の電源が必要になる。（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③ **波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④ **測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤ **バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥ **マイクロピペット：**自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：800～1,300℃、30～40 秒
原　子　化：1,900～2,400℃、3～6 秒
分析線波長：196.0nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量[8]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、セレン標準液(1μgSe/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[9]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[10]して、波長 196.0nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[11]。

③ 空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

① セレン標準液(1μgSe/mL)1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[12]、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

② 別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装

置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液[8]の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[9]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[10]して、波長 196.0nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[11]。

③　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(8)　カドミウムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(9)　混合した溶液を使用してもよい。

注(10) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(11) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(12) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

セレンの添加量と指示値との関係線を作成し、セレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.9.1(6)a)または 5.1.1(6)b)、測定操作は 5.1.1(6)d)を参照。

5.11　アンチモン

5.11.1　水素化物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを水素－アルゴンフレーム中または加熱された石英管に導き、アンチモンによる原子吸光を波長 217.6nm で測定してアンチモンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩酸**：有害金属用または同等品。

c)　**硫酸(1+10)：**有害金属用または同等品の硫酸 1 容に水 10 容を混合したもの。

d)　**チオ尿素溶液(0.1mol/L)：**JIS K 8635 に規定するチオ尿素 0.76g を水に溶かして 100mL とする。

e)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：**テトラヒドロほう酸ナトリウム $NaBH_4$10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

f)　**アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のアンチモン(100mg/L)を用いる。

g)　**アンチモン標準液(1μgSb/mL)：**アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硫酸(1+10)を標線まで加える。

h)　**アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)：**アンチモン標準液(1μgSb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硫酸(1+10)を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**原子吸光分析装置**

①　**光源部：**アンチモン中空陰極ランプまたはアンチモン高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は専用の電源が必要になる。

②　**原子化部：**加熱石英セル(1)。

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器。

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

注(1)　セルの加熱には電気加熱方式やフレーム加熱方式がある。

b)　**ガス（フレーム加熱用）**

①　**燃料ガス：**アセチレン

②　**助燃ガス：**空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　**水素化物発生装置**

水素化物発生装置は、1 回の測定ごとにテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を混合して水素化物を発生させるバッチ式水素化物発生装置と、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)とがある。

(4)　前処理操作

次に示す a)塩酸分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

a)　**塩酸分解法**

①　湿試料(2)の適量(乾燥物質量として約 2g 程度)をビーカー200mL に 0.01g の桁まではかり取る。

②　塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で静かに加熱する。加熱

中は、時計皿でふたをする(3)。

③　液量が約 10mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、塩酸 10mL を加えて再び加熱する。塩酸を添加して加熱するこの操作を褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す。

④　水約 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待ってろ紙 5 種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(2)　風乾試料を用いてもよい。

注(3)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

(5)　測定

a)　測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分 析 波 長：217.6nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　検量線

アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)0.5～5mL を反応容器または全量フラスコ 25mL にとり、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を加えて 25mL とし、c).1②～③または c).2②～③の操作を行う。別に、水 5mL を反応容器または全量フラスコ 25mL にとり、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を加えて 25mL とした後、c).1②～③または c).2②～③の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、アンチモンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

c).1　バッチ式水素化物発生装置を用いる場合

①　試験溶液の適量を水素化アンチモン発生装置の反応容器にとり、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL(4)加え、水を加えて 25mL とする。

②　水素化アンチモン発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴンで置換した後、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を手早く(5)反応容器中に加え(6)、マグネチックスターラーを作動して水素化アンチモンを発生させる。

③　コックを回転して、水素化アンチモンを加熱吸収セルに導き、波長 217.6nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む。

④　空試験として、5.11.1(4)a)②～④の操作を行ったものについて、①～③の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(4)　共存する鉄、ニッケル、コバルト、クロム(Ⅵ)、バナジウムの妨害はそれぞれ、1,000 倍、200 倍、500 倍、1,000 倍、1,000 倍程度まで許容できる。

注(5)　水素化アンチモンはテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液添加直後に急激に発生するので逃さないようにする。

注(6)　水素化物発生装置の定量ポンプを用いて加えてもよい。

c).2　連続式水素化物発生装置を用いる場合

①　試験溶液の適量を全量フラスコ 25mL にとり、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を標線まで加える。

②　水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(7)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。

③　発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を加熱吸収

セルに導入し、波長 217.6nm の指示値を読む。

④　空試験として、5.11.1(4)a)②～④の操作を行ったものについて、①～③の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(7)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

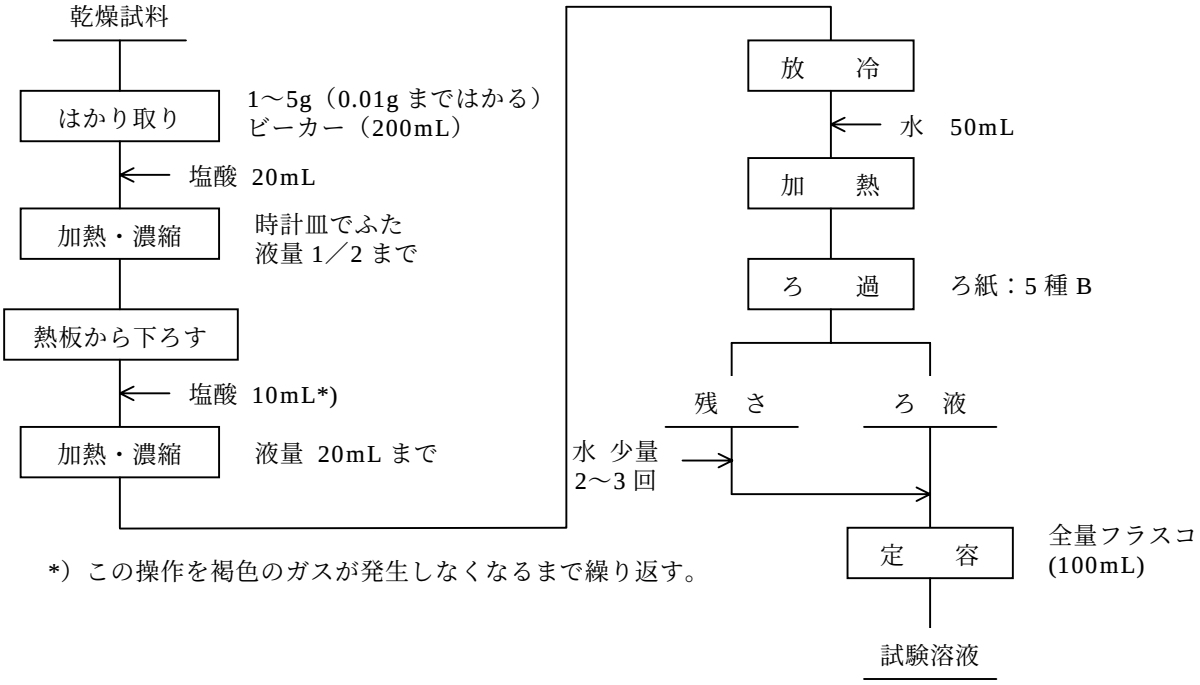
d)　定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は下記に示すとおり、測定操作は 5.9.1(6)b)を参照。

a)　塩酸分解法



*）この操作を褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す。

5.11.2　水素化物発生 ICP 発光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンによる発光を波長 206.833nm で測定してアンチモンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　塩酸：有害金属用または同等品。

c)　チオ尿素溶液(0.1mol/L)：5.11.1(2)d)による。

d)　テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：5.11.1(2)e)による。

e)　アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)：5.11.1(2)h)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光装置

① **発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

② **分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器とマルチチャンネル型分光器がある。検出器は光電子増倍管または半導体検出器。

b) ガス

アルゴン

c) 水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試料溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる、連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)を用いる。

(4) 前処理操作

5.11.1(4)a)の塩酸分解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：206.833nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b) 検量線

アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、c)③～④の操作を行う。別に水 5mL を全量フラスコ 50mL にとり、試料と同じ酸の濃度になるように酸及び臭化カリウム溶液(1mol/L)を加えた後、c)③～④の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、アンチモンの量と発光強度との関係を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

① 試験溶液の適量をビーカー100mL にとり、塩酸 8mL 及び臭化カリウム溶液(1mol/L)8mL を加え、約 50℃で約 50 分間加熱する。

② 室温まで冷却した後、この溶液を全量フラスコ 50mL に移し入れ、水を標線まで加える。

③ 水素化アンチモン発生装置と ICP 発光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら②の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)及び塩酸[8] (1～6mol/L)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入[9]し、水素化アンチモンを発生させる。

④ 水素化アンチモンを試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 206.833nm の発光強度を測定する。

⑤ 空試験として、5.11.1(4)a)②～④の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(8) 装置によってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度は異なる。

注(9) 装置によって試料、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の流量は異なる。

d) 定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.11.1(6)a)、測定操作は 5.9.2(6)a)を参照。

5.11.3　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)及び硝酸マグネシウムを加えて電気加熱炉で原子化し、アンチモンにおける原子吸光を波長 217.6nm で測定してアンチモンを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。定量方法は、検量線法より標準添加法が望ましい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属用または同等品。

c)　ふっ化水素酸：原子吸光分析用または同等品。

d)　アンチモン標準液(1μgSb/mL)：5.11.1(2)f)のアンチモン標準液(0.1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸 100mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

e)　硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

f)　硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)：原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸マグネシウム溶液を希釈して用いる。

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

①　加熱部：炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　光源部：アンチモン中空陰極ランプまたはアンチモン高輝度ランプ。高輝度ランプを使用する場合は専用の電源が必要になる。（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　波長選択部：回折格子を備えた分光器

④　測光部：検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　バックグラウンド補正：連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　マイクロピペット：自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.11.1(4)a)塩酸分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製

する。塩酸分解法によった場合、塩酸濃度が高いと灰化時にアンチモンが揮散する恐れがあるので圧力容器法が望ましい。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒
灰　　化：800～1,300℃、30～40 秒
原　子　化：1,900～2,400℃、3～6 秒
分 析 波 長：217.6nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量[10]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、アンチモン標準液(0.1μg/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に３濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長 217.6nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③　空試験として、5.11.1(4)a)②～④または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　アンチモン標準液(1μgSb/mL)1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[14]、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、アンチモンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液[10]の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)と硝酸マグネシウム溶液(1,000μg/mL)[11]を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[12]して、波長217.6nmにおける指示値(吸光度またはその比例値)を読む[13]。

③　空試験として、5.11.1(4)a)②～④または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(10) セレンの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(11) 混合した溶液を使用してもよい。

注(12) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(13) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。
注(14) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

アンチモンの添加量と指示値との関係線を作成し、アンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.11.1(6)a) または 5.1.1(6)b)、なお、5.1.1(6)b)の方が望ましい。測定操作は 5.9.1(6)d)を参照。

5.11.4　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンと内標準物質のそれぞれの質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数を測定し、アンチモンのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてアンチモンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
b)　硝酸：有害金属用または同等品。
c)　ロジウム標準液(1μg/mL)：5.1.3(2)c)による。
d)　アンチモン標準液(1μgSb/mL)：5.11.3(2)d)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 質量分析装置

①　試料導入部：試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。
②　イオン化部：トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(15)。
③　インターフェース部：細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。
④　試料分析部：走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。
⑤　検出部：検出器はチャンネルトロンまたは２次電子増倍管。

注(15) イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして通常窒素ガスを使用する。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)b)圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：アンチモン(121、123)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

アンチモン標準液(1μgSb/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)1mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、アンチモンの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、アンチモンとロジウムの質量/電荷数(m/z)[16]における指示値[17]を読み取り、アンチモンの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってアンチモンとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たアンチモンとロジウムとの比を補正する。

注(16) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(17) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.1.1(6)b)、測定操作は 5.9.1(6)d)を参照。

5.12　クロム

5.12.1　総クロム

5.12.1.1　ＩＣＰ発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムによる発光を測定してクロムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準溶液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硫酸(1+2)：**JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

c)　**ふっ化水素酸：**原子吸光分析用または同等品。

d)　**炭酸ナトリウム：**JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム。

e)　**硝酸ナトリウム：**JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム。

f)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

g)　**過塩素酸：**有害金属用または同等品。

h)　**インジウム溶液(50μg/mL)：**原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

i)　**クロム標準液(0.1mgCr/mL)：**計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな原子吸光用標準液のクロム(100mg/L)を用いる。

j)　**クロム標準液(10μgCr/mL)：**クロム標準液(0.1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

k)　**混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]：**5.1.4(2)e)による。

(3)　器具及び装置

a)　**白金るつぼ**

b)　**めのう乳鉢**

c)　**磁製るつぼ**

d)　**ICP 発光分光分析装置**

①　**試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いるとよい。

②　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成され、トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

e)　**ガス**

アルゴン

f)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

下に示す a)炭酸ナトリウム融解法、b).1 湿式分解法または b).2 圧力容器法により試料を酸分解し

て、試験溶液を作製する。

a)　炭酸ナトリウム融解法

①　3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.001g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550℃で 2 時間灰化する(1)。

②　るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20～30mL）に移し入れる。

③　これに硫酸(1+2)数滴とふっ化水素酸(2)20mL を加え、ドラフト内において熱板上で硫酸白煙が発生し始めるまで加熱する。

④　放冷した後、ふっ化水素酸 5mL を加え、硫酸白煙の発生がほとんどなくなるまで加熱する。

⑤　引き続き白金るつぼを直火で徐々に温度を上げ、硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱し、放冷する。

⑥　白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g 及び硝酸ナトリウム 0.3g を加えてよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃で時々るつぼをゆり動かして、内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱する。

⑦　放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(3)をビーカー200mL に移し入れる。

⑧　ビーカーを水浴上で加温してクロム酸塩を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過(4)し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(5)。

⑨　ろ液と洗液を合わせ、硫酸(1+2)を加えて中和する。これを加熱濃縮(6)して液量を減らす。冷却後、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

⑩　別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③～⑨の操作(7)を行い、空試験溶液とする。

注(1)　分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

注(2)　灰化の終わった試料についてのふっ化水素酸処理及び融解操作は、けい酸の揮散除去により、後に行う融解反応の促進をはかるものである。硫酸白煙を発生させる際の加熱は、突沸させないよう注意し、熱板の温度に配慮して行う。

注(3)　アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー200mL に入れ、h)の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

注(4)　鉄を除くろ過操作に長時間をかけると、クロムが 3 価に還元され、水酸化鉄の沈殿に吸着されるため負の誤差の原因となる。これを防ぐためアルカリ融解物の温浸液が温かい状態(70～80℃)でろ過するのがよい。

注(5)　不溶解物中にクロム分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(6)　液量が 100mL を超える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

注(7)　このとき f)の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

b)　酸分解法

b).1　湿式分解法

①　3.3 の乾燥試料(8)をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1g 程度をテフロンビーカー200mL に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 10mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする(9)。

③　液量が約半分になったらいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 10mL、過塩素酸 5mL を加え、再び同様に液量が約 5mL になるまで加熱を続ける。過塩素酸分解後、時計皿をとって分解液が 1～2mL となるまで加熱濃縮する。

④　放冷後、硝酸 5mL、ふっ化水素酸 2～5mL を加え（この操作を 2～3 回繰り返す）、固形物が認められなくなるまで加熱分解する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする。

⑤　ビーカーを加熱濃縮して、ふっ化水素酸が確実に揮散するまで乾固する(10)。

⑥　ビーカーの壁を少量の水で洗い、硝酸 2mL、水 50mL を加えて静かに加熱し、放冷後、全量フラスコ 100mL に受ける。

⑦　ろ液を受けた全量フラスコ 100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(8)　風乾試料を用いてもよい。

注(9)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、テフロン棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

注(10) ふっ化水素酸が残留していると分析機器をいためるので注意する。

b).2　圧力容器法

①　3.3 の乾燥試料(8)をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その試料(0.1～1g)を密閉式のテフロン容器に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 5mL とふっ化水素酸 2mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解(11)する。

③　放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後(12)、テフロンビーカー100mL に移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗いテフロンビーカーに入れる。

④　テフロンビーカーを加熱して、ふっ化水素酸が確実に揮散するまで乾固する。

⑤　テフロンビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、テフロンビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのをまってろ紙 5 種Ｂでろ過し、ろ液を全量フラスコ 100mL に受ける。

⑥　ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す。

⑦　ろ液を受けた全量フラスコ 100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(11) 分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

注(12) 液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：クロム 267.716、206.149、205.552nm、インジウム 451.131nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

クロム標準液(10μgCr/mL)0.2～40mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸または硝酸ナトリウム(14)を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 40mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、クロムの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は、**混合標準液**[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

注(14) 前処理操作を炭酸ナトリウム融解法で行った場合、硝酸ナトリウムで試料と同じナト

リウム濃度に調製する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長の発光強度を測定する(15)(16)(17)。

③　空試験として、5.12.1.1(4)a)③～⑨、5.12.1.1(4)b).1②～⑦または 5.12.1.1(4)b).2②～⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってクロムの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(15) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行ってクロムの波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、クロムとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、クロム標準液(10μgCr/mL)0.2～40mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、①の試料と同じ酸濃度になるように加えた後、水を標線まで加える。この溶液について②の操作を行ってクロム波長と同時に 451.131nm の発光強度を測定し、クロムの濃度に対するクロムとインジウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するクロムの量を求める。

注(16) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(17) 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

d)　定量及び計算

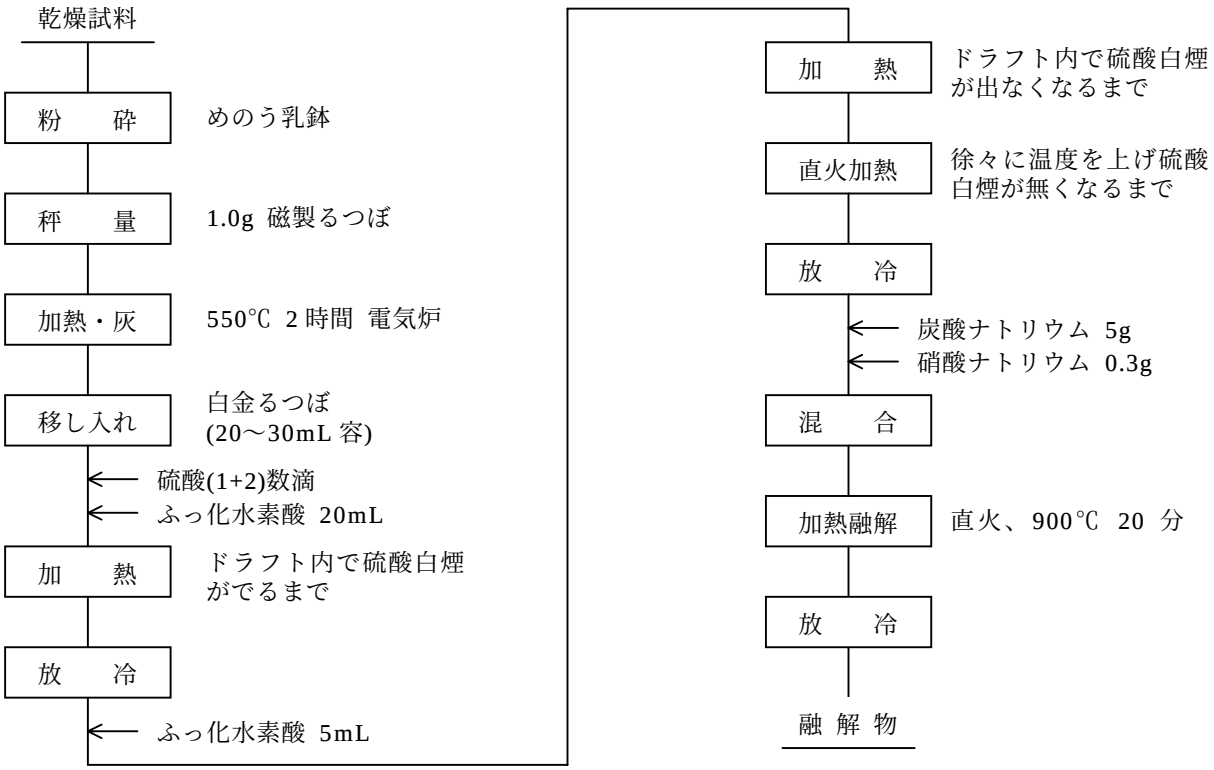
検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

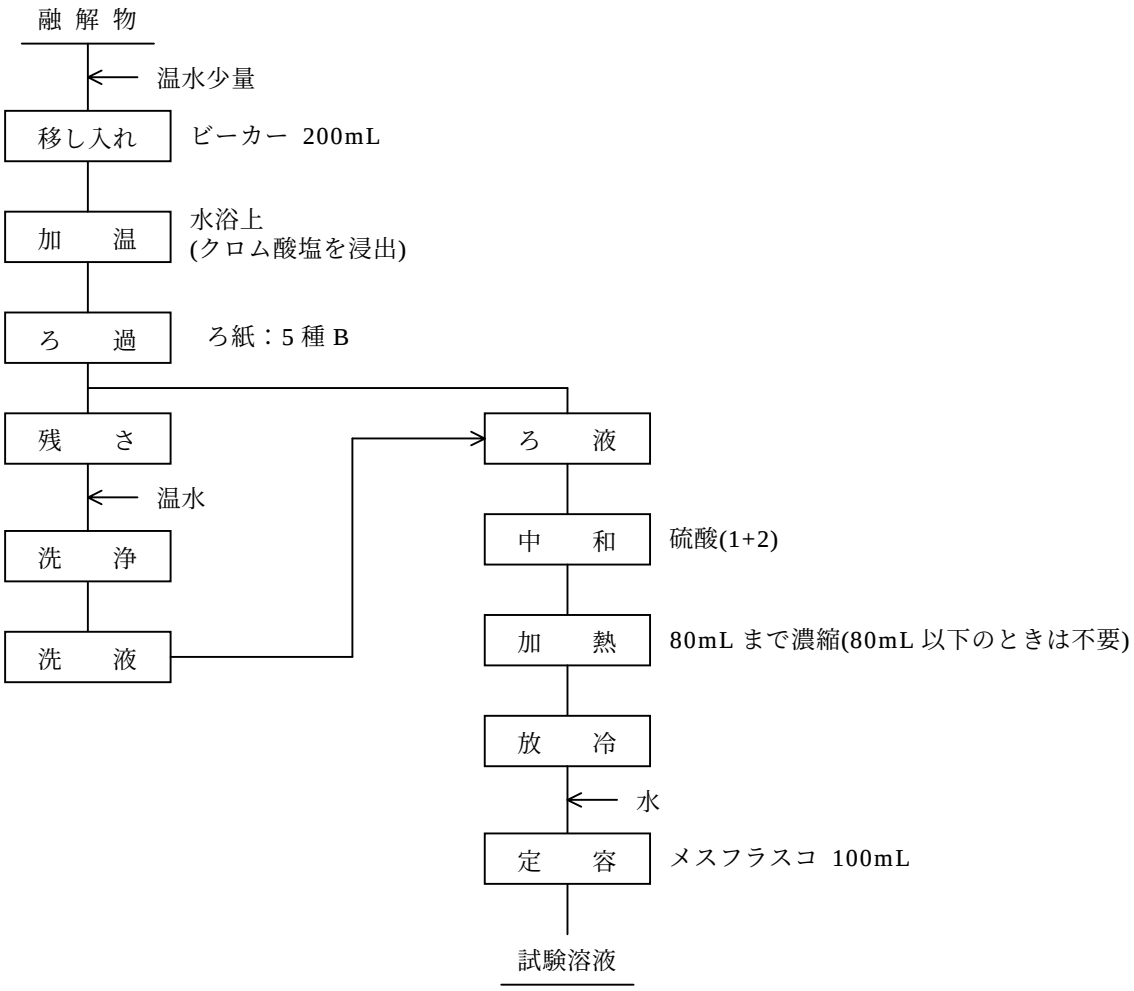
分解操作は a)、b).1 または b).2、測定操作は d)に示す。

a)　炭酸ナトリウム融解

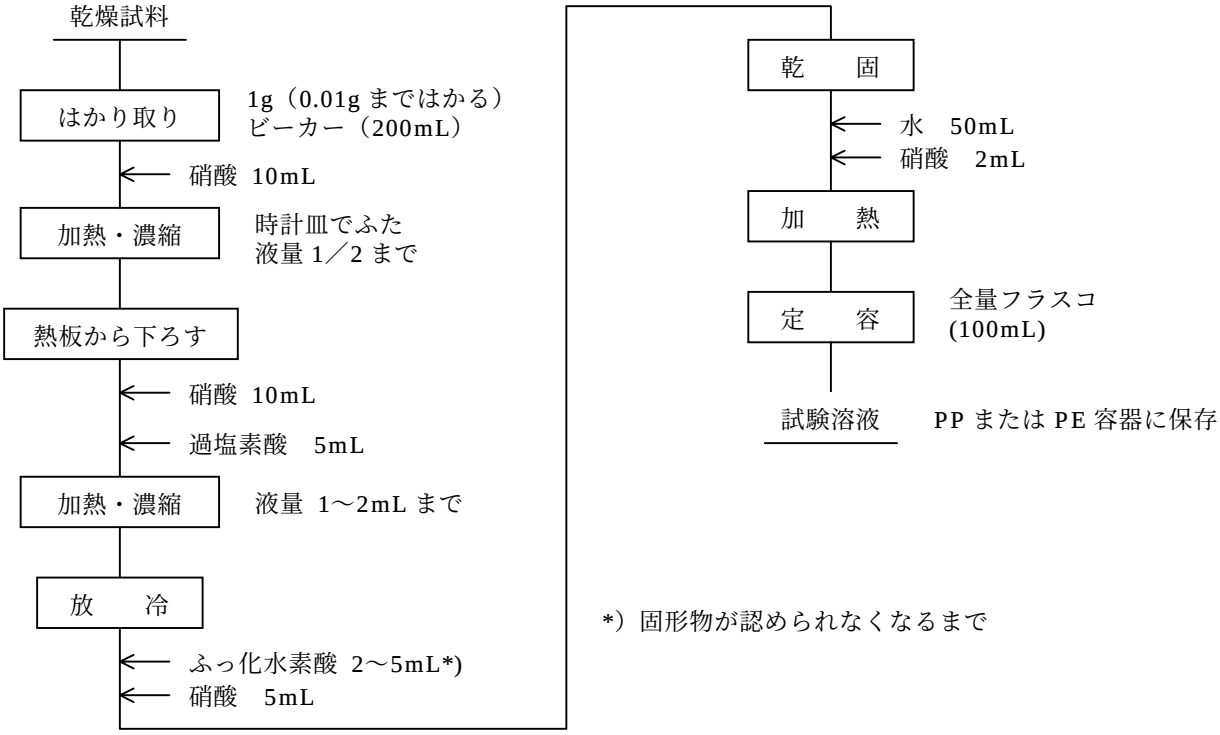
①　前処理その 1



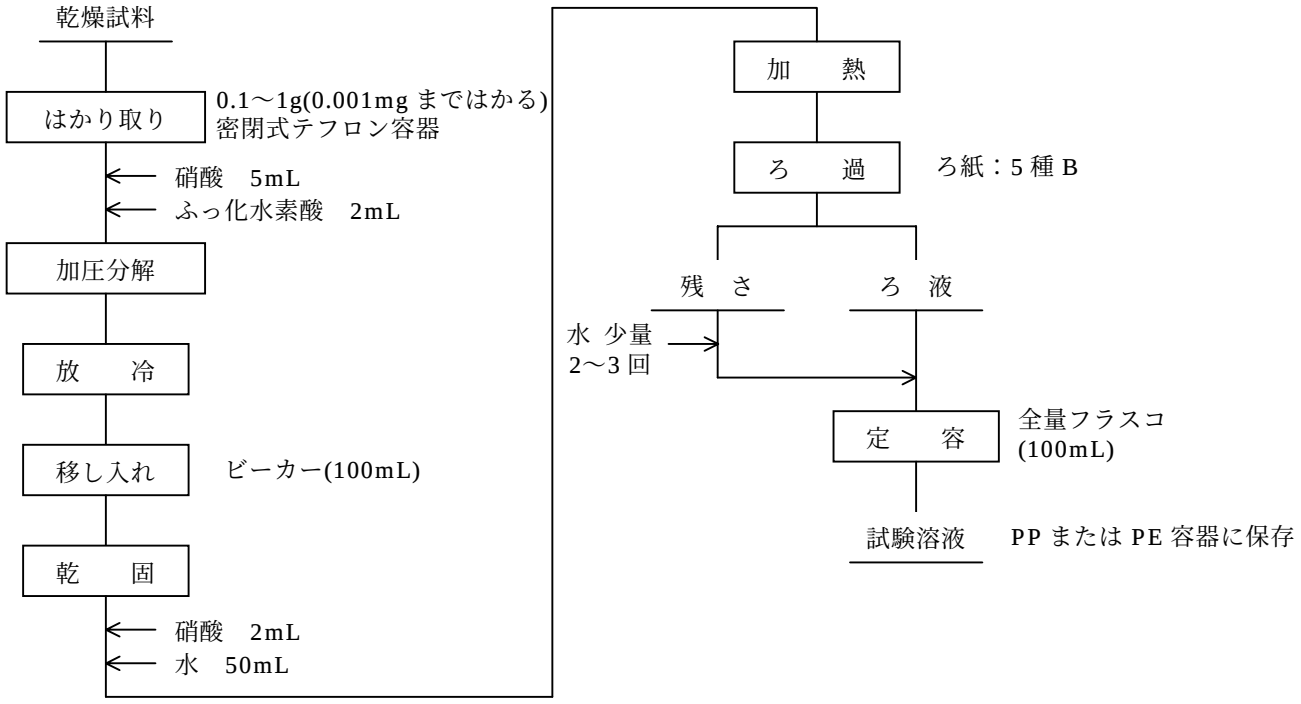
②前処理その 2


融 解 物
温水少量
移し入れ
ビーカー 200mL
加　温
水浴上
(クロム酸塩を浸出)
ろ　過
ろ紙：5 種 B
残　さ
ろ　液
温水
洗　浄
中　和
硫酸(1+2)
洗　液
加　熱
80mL まで濃縮(80mL 以下のときは不要)
放　冷
水
定　容
メスフラスコ 100mL
試験溶液

b).1　湿式分解法



b).2　圧力容器法



5.12.1.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンカウント数を測定し、クロムのイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてクロムを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**ロジウム標準液(1μg/mL)：**原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　**レニウム標準液(1μg/mL)：**原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　**クロム標準液(1μgCr/mL)：**5.12.1.1(2)i)クロム標準液(0.1mgCr/mL)の 10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加え、水を標線まで加える。

f)　**混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]：**5.1.3(2)f)による。

g)　**混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]：**5.1.3(2)g)による。

(3)　器具及び装置

a)　**ICP 質量分析装置**

①　**試料導入部：**試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。

②　**イオン化部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される(18)。

③　**インターフェース部：**細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　**試料分析部：**走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　**検出部：**検出器はチャンネルトロンまたは 2 次電子増倍管。

注(18) イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波誘導プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして、通常窒素ガスを使用する。

b)　**ガス**

アルゴンまたは窒素

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.12.1.1(4)b).1 湿式分解法または 5.12.1.1(4)b).2 圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：クロム(52、53)、ロジウム(103)
高 周 波 電 力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

クロム標準液(1μgCr/mL)[19]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(19) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgAs、1μgCr)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngAs、50ngCr)/mL]を段階的にとり、内部標準液としてロジウム (1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量[20]を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムの質量/荷電数[21]における指示値[22]を読み取り、クロムの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.12.1.1(4)b).1②～⑦または 5.12.1.1(4)b).2②～⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってクロムとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムとの比を補正する。

注(20) クロムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(21) 安定同位体がある場合、複数の同位体の質量/荷電数を用いて測定を行うことによってスペクトル干渉による妨害を推定することができる。スペクトル干渉による影響が無視できない場合は、試料をさらに希釈して測定する。それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

注(22) 目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数またはその比例値

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作の分析フローは 5.12.1.1(6)b).1 または b).2、測定法のフローは 5.1.3.(6)a)を参照。

5.12.1.3　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)を加えて電気加熱炉で原子化し、クロムによる原子吸光を波長 357.9nm で測定してクロムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、これらの影響の少ないような試料に適用し、測定時の酸濃度は一定となるように調製する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**塩酸：**有害金属用または同等品。

d)　**過塩素酸(60%)：**有害金属用または同等品。

e)　**硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(100μg/mL)：**原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

f)　**クロム標準液(0.1mgCr/mL)：**5.12.1.1(2)i)による。

g)　**クロム標準液(1μgCr/mL)：**5.12.1.2(2)e)による。

h)　**クロム標準液(0.1μgCr/mL)：**クロム標準液(1μgCr/mL)の 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**電気加熱原子吸光分析装置**

①　**加熱部：**炉の発熱体は黒鉛製または耐熱金属製の管でチューブ型やカップ型がある。

②　**光源部：**クロム中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）

③　**波長選択部：**回折格子を備えた分光器

④　**測光部：**検出器は光電子増倍管または半導体検出器

⑤　**バックグラウンド補正：**連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

⑥　**マイクロピペット：**自動注入装置(オートサンプラー)またはプッシュボタン式液体用微量体積計(5～500μL)

b)　**ガス**

アルゴン

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.12.1.1(4)b).1 湿式分解法または 5.12.1.1(4)b).2 圧力容器法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾　　燥：100～120℃、30～40 秒

灰　　化：500～800℃、30～40 秒
原 子 化：1,600～2,200℃、3～6 秒
分析波長：357.9nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液[23]をそれぞれ全量フラスコ 20mL にとり、クロム標準液(0.1μgCr/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　この溶液の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[24]して、波長 357.9nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む[25]。

④　空試験として、5.12.1.1(4)b).1②～⑦または 5.12.1.1(4)b).2②～⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

c)　検量線法による測定

c).1　検量線

①　クロム標準液(0.1μgCr/mL)0.5～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり[26]、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行う。

②　別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、これと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1000μg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に c).2②の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、クロムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c).2　試料の測定

①　前処理した試験溶液[23]の一定量(10～50μL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(1,000μg/mL)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

②　電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化[24]して、波長357.9nmにおける指示値(吸光度またはその比例値)を読む[25]。

③　空試験として、5.12.1.1(4)b).1②～⑦または 5.12.1.1(4)b).2②～⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(23) クロムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

注(24) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(25) 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

注(26) オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

d)　定量及び計算

①　標準添加法

クロムの添加量と指示値との関係線を作成し、クロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

②　検量線法

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.12.1.1(6)b).1 または 5.12.1.1(6)b).2、測定操作は 5.1.1(6)d)を参照。

5.12.1.4　アルカリ融解－吸光光度法

(1)　測定方法の概要

乾燥試料を白金るつぼ（ニッケルるつぼ）に入れ、炭酸ナトリウム（過酸化ナトリウム）を加え加熱、融解を行う。放冷後温水を加え溶解し、溶液を吸光光度法により測定してクロムを定量する。

(2)　試薬

a)　**過酸化ナトリウム：**JIS K 8231 に規定する硝酸ナトリウム。

b)　**過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)：**JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3g を水に溶かし 100mL とする。

c)　**尿素溶液(200g/L)：**JIS K 8731 に規定する尿素 20g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)：**JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。

e)　**ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)：**JIS K 8488 に規定する 1,5－ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）0.5g をアセトン 25mL に溶かし、水を加えて 50mL とする。冷暗所に保存する。保存期間は、約 1 週間である。

f)　**クロム標準液(10μgCr/mL)：**5.12.1.1(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　**白金るつぼ**

b)　**ニッケルるつぼ**

c)　**めのう乳鉢**

d)　**磁製るつぼ**

e)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

5.12.1.1(4)a)炭酸ナトリウム融解法または下に示す過酸化ナトリウム融解法により試料を酸分解して、試験溶液を作製する。

a)　**過酸化ナトリウム融解法**

①　3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 0.5g をニッケルるつぼに 0.001g の桁まではかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550℃で 2 時間灰化する。

②　放冷後、過酸化ナトリウム約 5g を入れて混合し、さらに少量の過酸化ナトリウムで表面をおおう。バーナー直火で初めは徐々に加熱し、内容物が融解状となってから温度を高め、約 3 分間赤熱状（あまり高温にしない）として融解後放冷する。

③　るつぼを 50mL の水を加えたビーカー300mL に入れる。温水 50mL を注意しながら少しずつ加え、加熱して、るつぼの内容物を浸出する。

④　るつぼを水で洗って取り出す。浸出液をかき混ぜながら過酸化ナトリウムを少量ずつ加えて、加熱煮沸してクロムを完全にクロム(VI)に酸化するとともに過剰の過酸化ナトリウムを分解する。

⑤　室温まで放冷後、全量フラスコ 250mL に沈殿物ごと移し入れ、水を標線まで加えてよく振り混ぜた後静置する。

⑥　上澄液をろ紙 5 種 B でろ過し、初めのろ液 10mL は捨て、次のろ液を試験溶液とする。

⑦　別に試料を入れないニッケルるつぼについて②～⑥の操作を行い、空試験液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm

b)　検量線

クロム標準液(0.01mgCr/mL) 1.5～25mL をビーカー100mL に段階的にとり、水で約 25mL とし、硫酸(1+2)2mL を加え、数分間煮沸したのち冷却し、全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL にとり、以下、c)②～⑥の操作を行って、クロム量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（Cr として 0.015～0.25mg を含む）をビーカー100mL にとり、これに硫酸全量が 2～3mL[27]になるように硫酸(1+2)6～9mL を加える。数分間煮沸した後冷却し、全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL に分取する。

②　ビーカーに過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を液の色が赤紫色になるまで滴加し、さらに 2～3 滴を加え、静かに数分間煮沸してクロムを完全に酸化する。（加熱時に液の赤紫色が消えそうになったら、過マンガン酸カリウムを滴加し、常時、液の色を赤紫色に保つ。）

③　室温まで冷却した後、尿素溶液(200g/L)10mL を加え、激しくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を液の赤紫色が消えるまで 1 滴ずつ加える[28]。

④　少量の水で全量フラスコ 50mL に移し入れ、過剰の亜硝酸と尿素の反応による泡が消えるまで振り混ぜる。

⑤　液温を 20℃以下に冷却した後、ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)3mL を加えて直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、さらに振り混ぜて発色させる。

⑥　室温で 10 分間放置後[29]、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

⑦　5.12.1.1(4)②～⑦または(4)⑦の空試験液を用いて試験溶液と同様に①～⑥の操作を行って吸光度を求め、⑥の吸光度を補正する。

注(27) ジフェニルカルバジドによるクロム(Ⅵ)の発色時に硫酸の添加が多過ぎないように注意する。

注(28) 亜硫酸ナトリウムによる過マンガン酸カリウムの分解に際して、クロム(Ⅵ)が還元され負の誤差の原因となることがある。必ずよくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を滴加する。

注(29) ジフェニルカルバジドによるクロムの定量に影響する妨害元素としてバナジウム等があるが、呈色後 10 分間の放置により、その影響はなくなる。

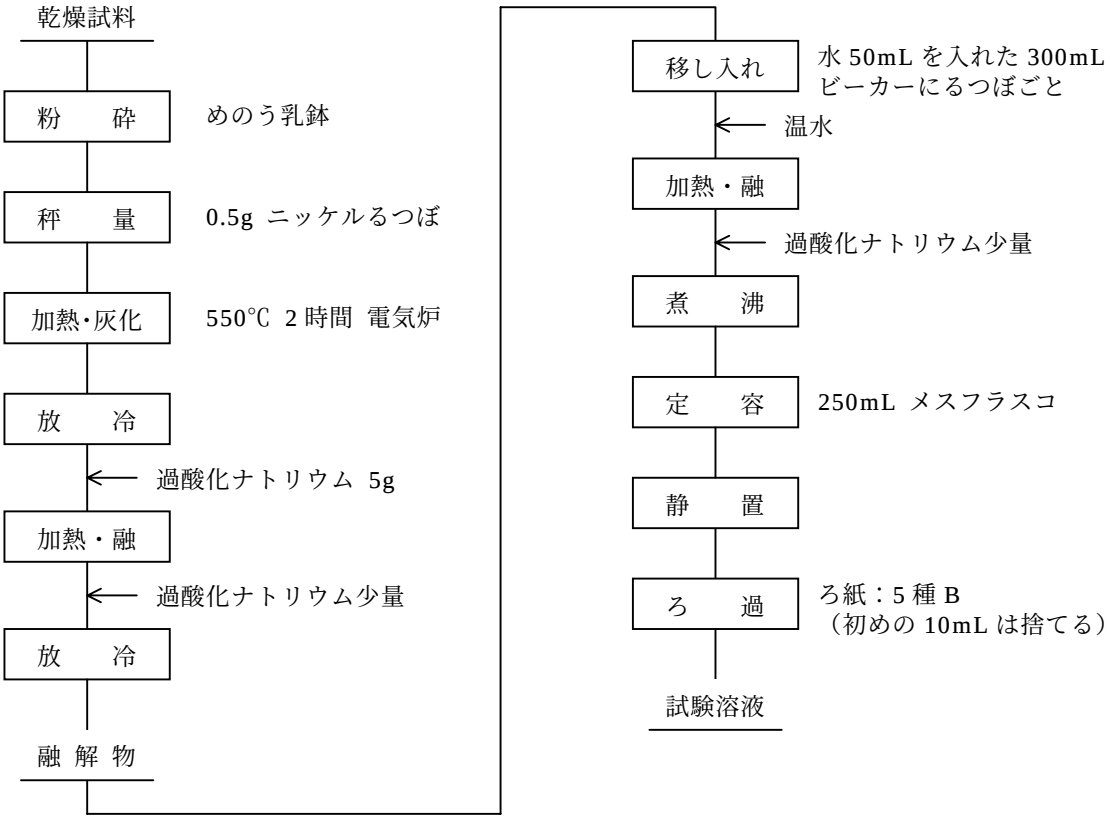
d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

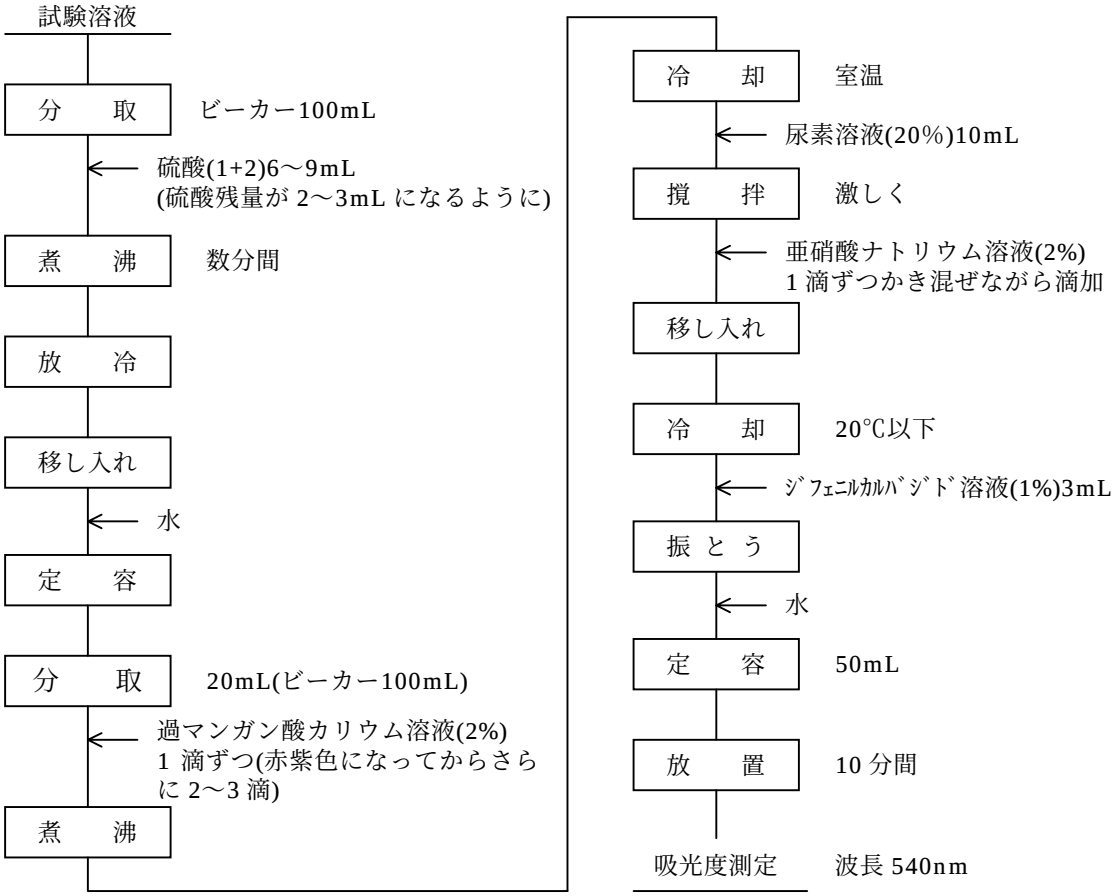
(6)　分析フローシート

分解操作は 5.12.1.1(6)a)または下に示す a)過酸化ナトリウム融解法、測定操作は b)に示す。

a)　過酸化ナトリウム融解法



b)　測定



5.12.2　6価クロム（吸光光度法）

(1)　測定方法の概要

試料に水を加え振とうし、6価クロムを溶出させる。この溶液を試験溶液とし、吸光光度法により測定してクロムを定量する。

(2)　試薬

a)　ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)：1.5－ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）0.5g をアセトン 25mL に溶かし、水を加えて 50mL とする。冷暗所に保存する。保存期間は、約 1 週間である。

b)　クロム標準液(10 μgCr/mL)：5.12.1.1(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　振とう器

b)　分光光度計

(4)　試験溶液の調製

a)　混合液に含まれる乾燥固形分と混合液の重量体積比が 3/100 になり、かつ混合液量が 500mL 以上になるように 3.1 の湿試料をとる。水を加えて混合液を調製し、室温において 4 時間連続して振り混ぜる。

b) 30 分放置した後、ろ紙 5 種 B を用いてろ過を行い、これを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm

b)　検量線　5.12.1.4(5)b)の検量線による。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（Cr(Ⅵ)として 0.015～0.25mg を含む）を全量フラスコ 50mL にとり、硫酸(1+1)0.5～0.6mL を加えて振り混ぜた後、液温を 20℃以下に冷却する。

②　これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに振り混ぜ水を加え、さらに振り混ぜて発色させる。

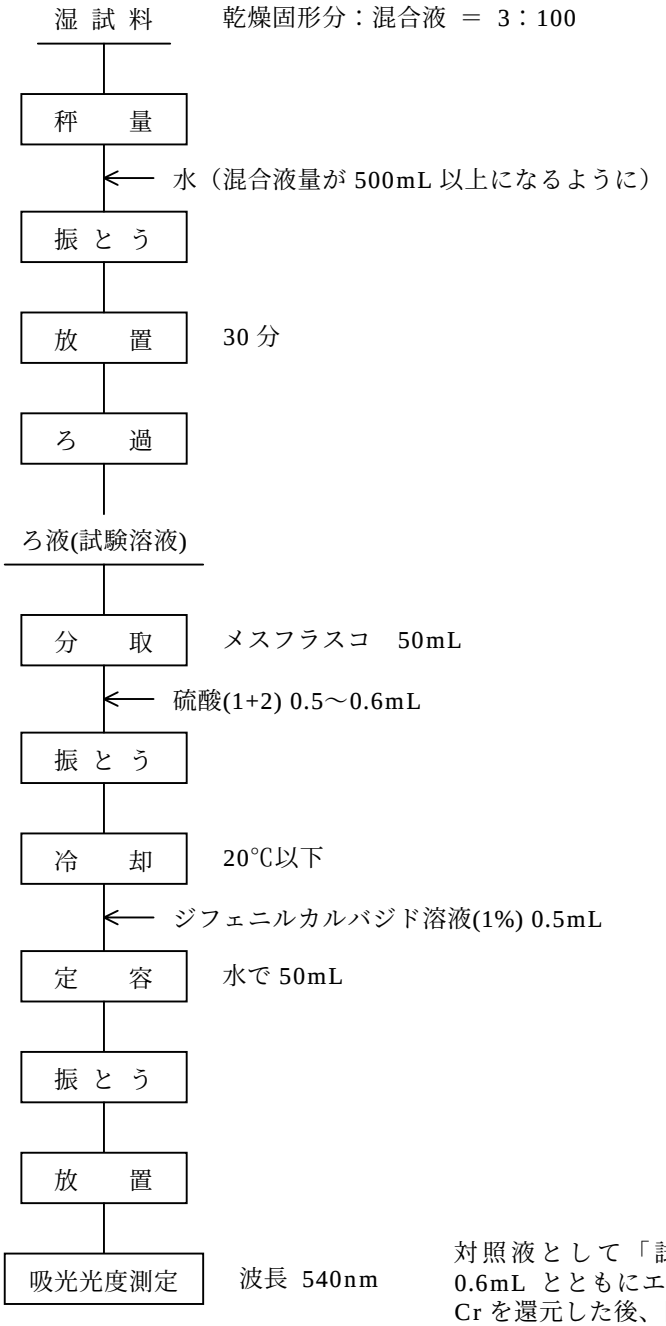
③　室温で 10 分間放置後、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、④の液を対照液として波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

④　別にビーカー100mL に①で分取したのと同量の試験溶液をとり、硫酸(1+2)0.5～0.6mL を加え、エタノール(95)数滴を加え煮沸してクロム酸を還元し放冷する。冷却後、全量フラスコ 50mL に入れ、これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、水を標線まで加えて振り混ぜ 10 分間放置する。

d)　定量及び計算

検量線からクロム(Ⅵ)の量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr(Ⅵ)/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート


湿 試 料
乾燥固形分：混合液 ＝ 3：100
秤　　量
水（混合液量が 500mL 以上になるように）
振 と う
放　　置
30 分
ろ　　過
ろ液(試験溶液)
分　　取
メスフラスコ　50mL
硫酸(1+2) 0.5～0.6mL
振 と う
冷　　却
20℃以下
ジフェニルカルバジド溶液(1%) 0.5mL
定　　容
水で 50mL
振 と う
放　　置
吸光光度測定
波長 540nm
対照液として「試験溶液」分取後、硫酸(1+2)0.5～0.6mL とともにエタノール(95%)を数滴加え、煮沸し、Cr を還元した後、同様の操作を行ったものを用いる。

5.13　ほう素

5.13.1　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素による発光を測定してほう素を定量する。

(2)　試薬(1)

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水（ただし、石英ガラスまたは金属製の蒸留器を用いて調製したもの。）

b)　**炭酸ナトリウム：**JIS K 8625 に規定するもの。

c)　**硝酸ナトリウム：**JIS K 8562 に規定するもの。

d)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

e)　**塩酸：**有害金属用または同等品。

f)　**ふっ化水素酸：**原子吸光分析用または同等品。

g)　**りん酸：**JIS K 9005 に規定するもの。

h)　**インジウム溶液(50μg/mL)：**原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

i)　**ほう素標準液(0.1mgB/mL)：**JIS K 8863 に規定するほう酸 0.572g をとり、水に溶かし、全量フラスコ 1,000mL に移し入れ、水を標線まで加える。

j)　**ほう素標準液(20μgB/mL)：**ほう素標準液(0.1mgB/mL)50mL を全量フラスコ 250mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1)　試薬はポリエチレン瓶に保存する。

(3)　器具及び装置

a)　**めのう乳鉢**

b)　**磁製るつぼ**

c)　**電気炉**

d)　**白金るつぼ**

e)　**ポリエチレン製メスフラスコ**

f)　**ポリエチレン製試験管**

g)　**ポリエチレン製ビーカー**

h)　**ICP 発光分光分析装置（耐ふっ化水素酸仕様）**

①　**試料導入部：**ネブライザー及び噴霧室からなる。ドレイントラップはキャリヤーガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために、超音波ネブライザーを用いると良い。耐ふっ化水素酸仕様とする。

②　**発光部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される。

③　**分光測光部：**分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器は光電子増倍管または半導体検出器。

i)　**ガス**

アルゴン

(4)　前処理操作

下記に示す a)炭酸ナトリウム融解法または b)酸分解法により試料を前処理して、試験溶液を作製する。

a)　炭酸ナトリウム融解法

①　3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.001g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550℃で 2 時間灰化する(2)。

②　るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20～30mL）に移し入れる。

③　白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g 及び硝酸ナトリウム 0.3g を加えよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃で時々るつぼをゆり動かして内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱融解する。

④　放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(3)をビーカー200mL に移し入れる。

⑤　ビーカーを水浴上で加温してほう素を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(4)。

⑥　ろ液と洗液を合わせ、約 50mL になるまで加熱(5)し、硝酸(1+1)15mL を加えて一夜放置し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液(6)とする。

⑦　別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③～⑥の操作(7)を行い空試験液とする。

注(2)　分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

注(3)　アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー200mL に入れ、h)の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

注(4)　不溶解物中にほう素分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(5)　液量が 100mL を越える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

注(6)　試験溶液が中性でない場合、硝酸(1+1)または水酸化ナトリウム溶液（40g/L）で中和する。

注(7)　このとき f)の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

b)　酸分解法

b).1　湿式分解法

①　3.3 の乾燥試料(8)をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1g 程度をテフロンビーカー200mL に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 10mL、塩酸 4mL、ふっ化水素酸 10mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で 2 時間程度加熱する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする(9)。

③　次にいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 10mL、ふっ化水素酸 10mL を加え、2 時間程度加熱を続ける。分解の後、時計皿をとって分解液が 1～2mL となるまで加熱濃縮する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする。

④　放冷後、硝酸 5mL、ふっ化水素酸 5mL、りん酸 1mL を加え、加熱を続け、1mL 程度まで蒸発・濃縮(10)する。

⑤　ビーカーの壁を少量の水で洗い、硝酸(1+9) 10mL、少量の水を加えて静かに 20 分間加熱し、放冷後、硝酸(1+9) 10mL を加え、全量フラスコ 100mL に受け、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

⑥　別に分析試料を入れないテフロンビーカーを用いて①～⑤の操作を行い、空試験溶液とする。

注(8)　風乾試料を用いてもよい。

注(9)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、テフロン製棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

注(10)　乾固させないこと。

b).2　圧力容器法

①　3.3 の乾燥試料[8]をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その試料(0.1～1g)を密閉式のテフロン容器に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 5mL、塩酸 2mL、ふっ化水素酸 3mL 及び水 10mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解[11]する。

③　放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後[12]、密閉式のテフロン容器の壁を少量の水で洗い、1mL 程度まで蒸発濃縮[10]する。次に水 50mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのをまって、ろ紙 5 種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ 100mL にうける。

④　密閉式のテフロン容器中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す。

⑤　ろ液を受けた全量フラスコ 100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

⑥　別に分析試料を入れないテフロンビーカーを用いて①～⑤の操作を行い、空試験溶液とする。

注(11)　分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

注(12)　液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分　析　波　長：208.959、249.773、249.678nm
高　周　波　出　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

ほう素標準液(20μgB/mL)0.1～40mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料と同じ酸または塩濃度になるように硝酸または硝酸ナトリウム[13]を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 40mL を全量フラスコ 100mL にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、ほう素の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 前処理操作を炭酸ナトリウム融解法で行った場合、硝酸ナトリウムで試料と同じナトリウム濃度に調製する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ほう素の波長の発光強度を測定する[14][15][16]。

③　空試験として、5.13.1(4)a)⑦、b).1⑥または b).2⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってほう素の発光強度を求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(14) 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、c)①と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標

線まで加える。この溶液について c)②の操作を行ってほう素の波長と同時にインジウムの波長 451.131nm の発光強度を測定し、ほう素とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、ほう素標準液(20μgB/mL)0.1～40mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、インジウム標準液(50μg/mL)10mL をそれぞれ加え、c)①と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行ってほう素の波長と 451.131nm の発光強度を測定し、ほう素の濃度に対するほう素とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するほう素の量を求める。

注(15) 塩類の濃度が高い試料で、検量線が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

注(16) 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（多の元素の影響がないこと）を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

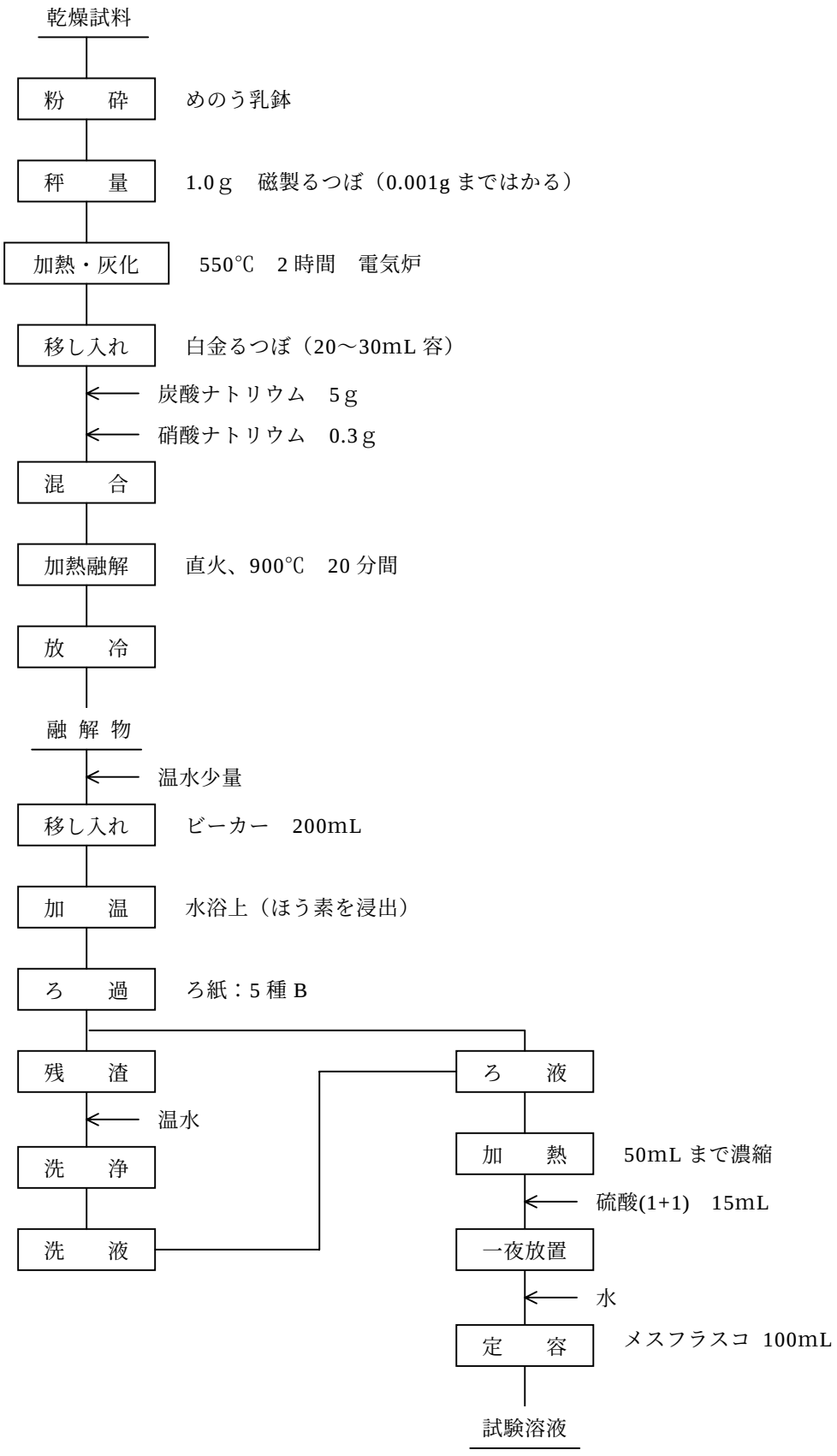
d)　定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

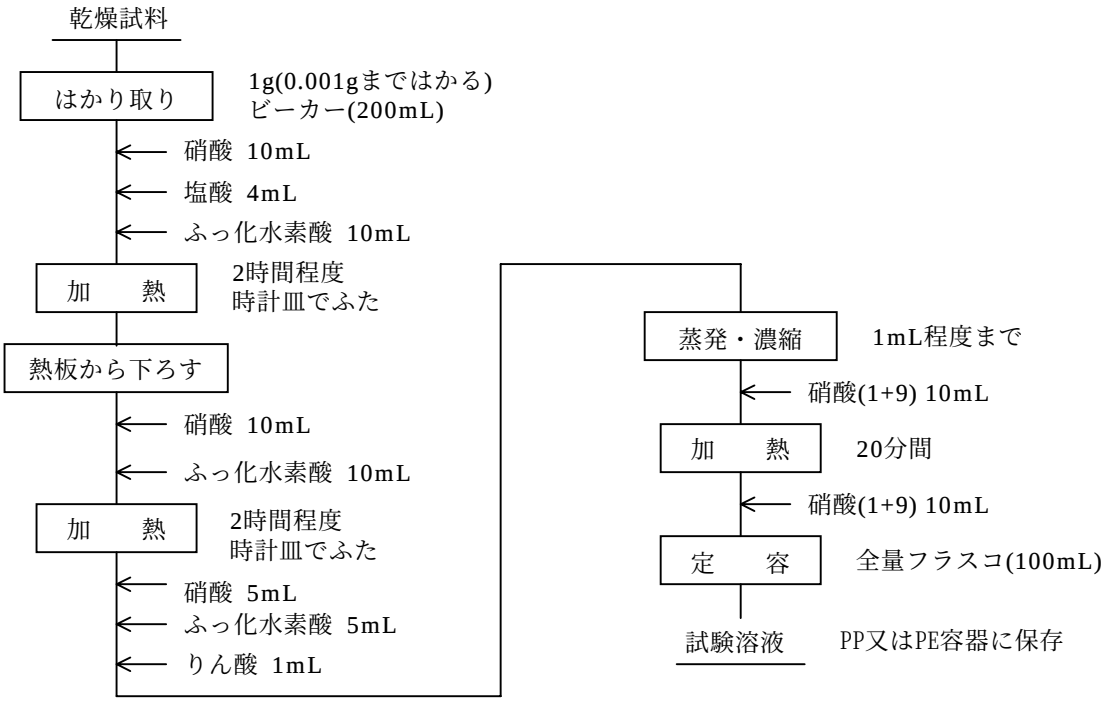
分解の分析フローは a)、b)の試験溶液までを参照。測定法のフローは c)のとおり。

a)　炭酸ナトリウム融解法

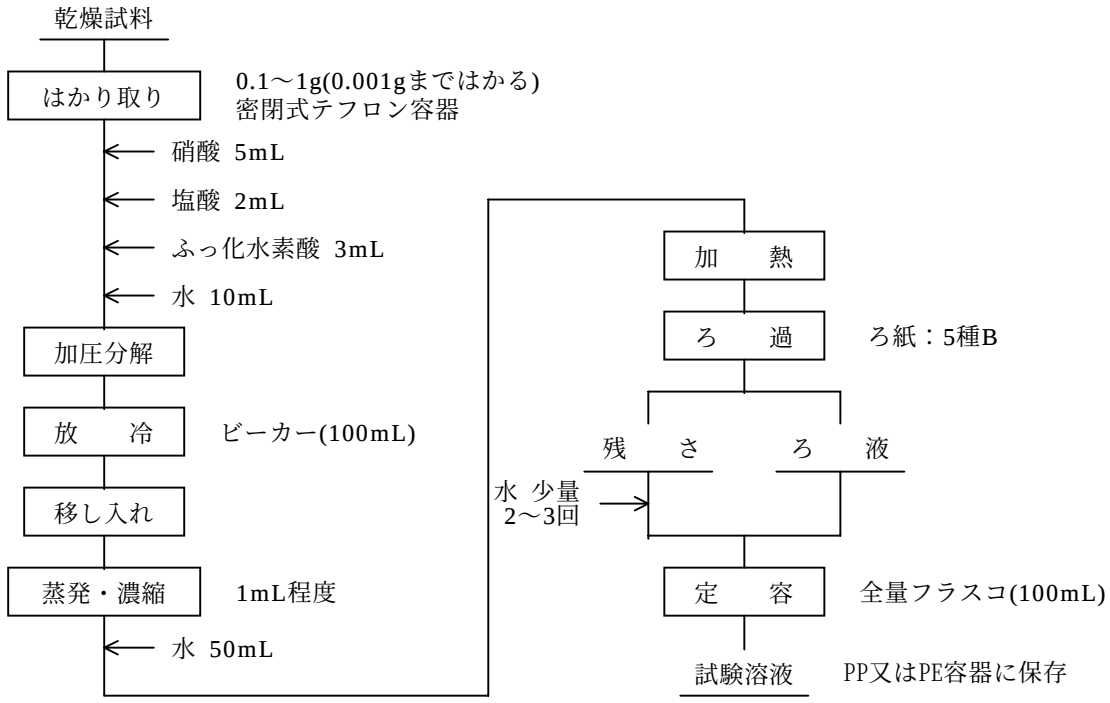


b)　酸分解法

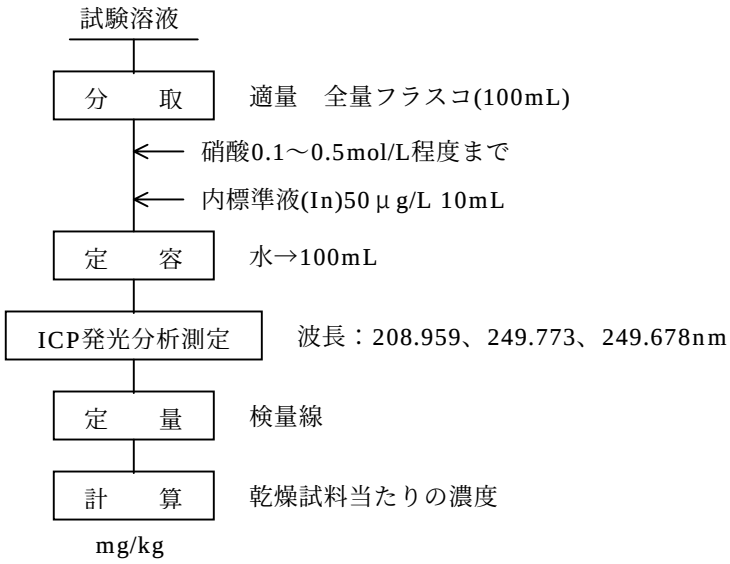
b).1　湿式分解法



b).2　加圧容器法



c)　測定


試験溶液
分　取
適量　全量フラスコ(100mL)
硝酸0.1～0.5mol/L程度まで
内標準液(In)50μg/L 10mL
定　容
水→100mL
ICP発光分析測定
波長：208.959、249.773、249.678nm
定　量
検量線
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mg/kg

5.13.2　炭酸ナトリウム融解－メチレンブルー吸光光度法

(1)　測定方法の概要

乾燥試料を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウムを加え加熱、融解を行う。放冷後、温水を加えて溶解し、溶液を吸光光度法により測定してほう素を定量する。

(2)　試薬(1)

a)　**水：**5.13.1(2)a)による。
b)　**炭酸ナトリウム：**5.13.1(2)b)による。
c)　**硝酸ナトリウム：**5.13.1(2)c)による。
d)　**硫酸(3+97)：**JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。
e)　**ふっ化水素酸(1+9)：**5.13.1(2)f)のふっ化水素酸を用いて調製する。
f)　**硫酸銀溶液(0.3g/L)：**JIS K 8965 に規定する硫酸銀 0.15g を水に溶かして 500mL とする。
g)　**メチレンブルー溶液(0.4g/L)：**JIS K 8897 に規定するメチレンブルー（通常は三水和物）0.48g を水に溶かして 100mL とする。この溶液 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。
h)　**1,2－ジクロロエタン：**JIS K 8465 に規定するもの。
i)　**ほう素標準液(0.1mgB/mL)：**5.13.1(2)i)による。
j)　**ほう素標準液(1μgB/mL)：**ほう素標準液(0.1mgB/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。
k)　**ほう素標準液(0.1μgB/mL)：**ほう素標準液(1μgB/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**めのう乳鉢**
b)　**磁製るつぼ**
c)　**電気炉**
d)　**白金るつぼ**
e)　**分光光度計**
f)　**ポリエチレン製メスフラスコ**
g)　**ポリエチレン製試験管**
h)　**ポリエチレン製ビーカー**

(4)　前処理操作

5.13.1 に示す a)炭酸ナトリウム融解法により試料を前処理して、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

波長 660 nm

b)　**検量線**

ほう素標準液（0.1μgB/mL）1～10mL を分液ロート 50mL に段階的にとり、以下、試料の測定操作と同様に処理し、ほう素の量と吸光度の関係線を作成する。

c)　**試料の測定**

①　試験溶液の適量を分液ロートにとり、水で 15mL とし、硫酸(3+97)3mL とふっ化水素酸(1+9) 3mL とを加えて振り混ぜ、約１時間放置する。
②　メチレンブルー溶液(0.4 g/L)3 mL を加えて振り混ぜる。

③　1,2－ジクロロエタン 10mL を加え、約１分間激しく振り混ぜて、ほう素のイオン会合体を抽出する(17)。

④　1,2－ジクロロエタン層を別の分液ロートに移し、硫酸銀溶液(0.3g/L)5mL を加えて約１分間振り混ぜ、1,2－ジクロロエタン層を洗い、放置する。

⑤　1,2－ジクロロエタン層の一部を吸収セルに入れ、1,2－ジクロロエタンを対照液として波長 660nm 付近の吸光度を測定する。

⑥　空試験として空試験液 15mL をとり、①～⑤の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

注(17)　1,2－ジクロロエタン層と水層とが分かれるには、かなりの時間を要する。

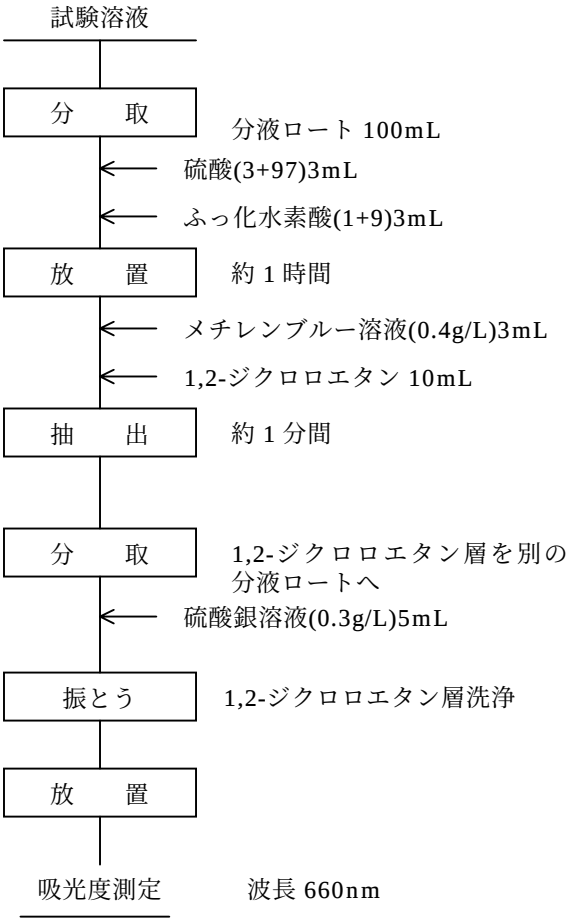
d)　定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は 5.13.1(6)a)及び b)、測定操作は a)を参照。

a)　測定



5.13.3　ＩＣＰ質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素と内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンカウント数を測定し、ほう素のイオンカウント数と内標準物質のイオンカウント数との比を求めてほう素を定量する。

(2)　試薬[1]

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硝酸：**有害金属用または同等品。

c)　**ベリリウム標準液(1μg/mL)：**原子吸光分析用ベリリウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　**ロジウム標準液(1μg/mL)：**原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　**ほう素標準液(2.5μgB/mL)：**5.13.1(2)g)のほう素標準液(0.1mgB/mL)10mL を全量フラスコ 25mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**ICP 質量分析装置**

①　**試料導入部：**試料吸引量を制御でき、かつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザーまたはそれと同等の機能をもったネブライザーを有しているもの。耐ふっ化水素酸仕様とする。

②　**イオン化部：**トーチ、誘導コイルで構成される。トーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入される[18]。

③　**インターフェース部：**細孔のサンプリングコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が、測定対象物質の信号強度に換算して 0.1ng/mL 以下であること。

④　**試料分析部：**走査範囲は 5～250amu 以上であり、分解能は 10%ピーク高さにおいて 1amu 以下であること。

⑤　**検出部：**検出器はチャンネルトロンまたは 2 次電子増倍管。

注(18) イオン源として、ICP と同等の性能をもつものを用いてもよい。例えば、マイクロ波プラズマ(MIP)がある。この場合プラズマ生成ガスとして、通常窒素ガスを使用する。

b)　**ガス**

アルゴンまたは窒素

c)　**加熱装置**

樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。

(4)　前処理操作

5.13.2(4)b)の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定 量 用 質 量 数：ほう素(11)、ロジウム(103)

高　周　波　電　力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補 助 ガ ス 流 量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.1L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低３質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ほう素標準液(2.5μgB/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)[19] 5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、ほう素の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ 100mL にとり、ロジウム溶液(1μg/mL)5mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ほう素とロジウムの質量/荷電数[20]における指示値[21]を読み取り、ほう素の指示値とロジウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.13.1(4)b).1⑥または 5.13.1(4)b).2⑥の操作を行ったブランク試験溶液について、①～②の操作を行ってほう素とロジウムの指示値との比を求め、試料について得たほう素とロジウムとの比を補正する。

注(19) 次の場合、ロジウム溶液(1μg/mL)の代わりにベリリウム溶液(1μg/mL)（測定質量数：9）を用いてもよい。底質中のベリリウム濃度が低い場合、内標準物質としてのベリリウムの添加量を多くした場合等。

注(20) 測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度または同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素の m/z から 16 を引いた m/z の位置と 2 倍の m/z の位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

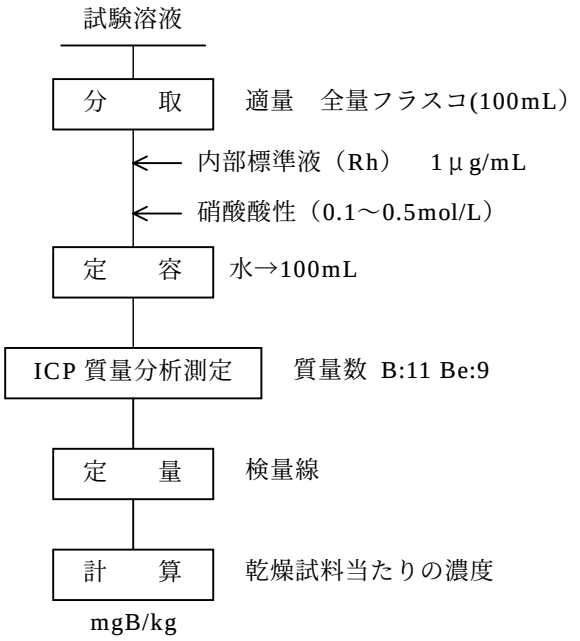
注(21) 目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数またはその比例値。

d)　定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解の分析フローは 5.13.1(6)b).1 または b).2 の試験溶液までを参照。測定法のフローは次のとおり。



5.14　水銀

5.14.1　総水銀

5.14.1.1　硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法

(1)　測定方法の概要

還流冷却器付分解フラスコを用い、硝酸と過マンガン酸カリウムにより前処理を行う方法で、試料中に有機物や硫化物などの多い試料に適用する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：JIS K 8541 に規定する硝酸で水銀の含有量が 0.1μg/L 以下のもの。

c)　硫酸(1+1)：水 1 容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。ただし、硫酸は水銀の含有量が 1μg/L 以下の硫酸を用いる。

d)　過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム(1)15g を水に溶かしてガラスろ過器でろ過した後、水で 500mL とする。着色ガラスびんに保存する。

e)　尿素溶液(100g/L)：JIS K 8731 に規定する尿素 50g を水に溶かして 500mL とする。

f)　塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200g/L)：JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 20g を水に溶かして 100mL にする。この溶液の水銀の含有量は 1μg/L 以下とする。精製の必要がある場合は、この溶液を分液漏斗に移し、ジチゾンクロロホルム溶液(50mg/L)（JIS K 8490 に規定するジチゾン 5mg を JIS K 8322 に規定するクロロホルム 100mL に溶かす。ただし、この溶液中の水銀の含有量は 0.5μg/L 以下とする。）を少量加えて振り混ぜて放置した後、クロロホルム層を捨てる。この操作をクロロホルム層が変色しなくなるまで繰り返す。水層を乾いたろ紙でろ過してクロロホルムの小滴を除く。

g)　塩化すず（Ⅱ）溶液：JIS K 8136 に規定する塩化すず（Ⅱ）二水和物 10g に硫酸(1+20)60mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて 100mL にする。この溶液の水銀の含有量は 1μg/L 以下とする。精製の必要がある場合には、JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級を通気する。1 週間以上経過したものは使用しない。

h)　水銀標準液(0.5mgHg/mL)：JIS K 8139 に規定する塩化水銀（Ⅱ）0.339g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 500mL に移し入れ、硝酸(1+1)5mL を加えた後、水を標線まで加える。ほうけい酸ガラスびんに保存する。

i)　水銀標準液(10μgHg/mL)：水銀標準液(0.5mgHg/mL)10mL を全量フラスコ 500mL とり、硝酸(1+1)5mL を加え、水を標線まで加える。ほうけい酸ガラスびんに保存する。1 ヶ月以上経過したものは使用しない。）

j)　水銀標準液(0.1μgHg/mL)：水銀標準液(10μgHg/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、硝酸(1+1)10mL を加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1)　原子吸光分析用試薬など、水銀含有量の少ないものを用いる。

(3)　器具及び装置

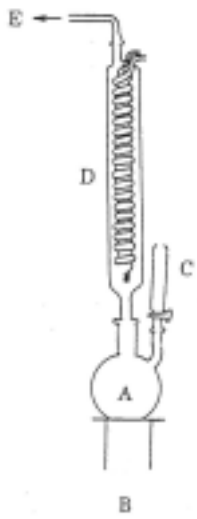
a)　還流冷却器付分解フラスコ（例を図 5.14－1 に示す）

b)　原子吸光分析装置または水銀用原子吸光分析装置

c)　水銀還元気化装置(2)

原子吸光分析装置と併用する。

d)　水銀中空陰極ランプまたは水銀ランプ



A：フラスコ
B：ガスバーナー
C：漏斗
D：還流冷却器
E：ドラフト

図 5.14－1　還元冷却付分解フラスコ（一例）

注(2)　還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計、乾燥管及び連結管から構成される。図5.14－2（密閉循環方式）及び図 5.14－3（開放送気方式）に構成を示す。

なお、各構成部分の例は、次のとおりである。

還元容器：ガラスびん（または三角フラスコ）300～350mL（250mLの位置に印を付けておく）

吸収セル：長さ100～300㎜程度の石英ガラス製のものまたはガラス製、プラスチック製（水銀蒸気を吸着しないもの）で、両端に石英ガラス窓を付けたもの。

空気ポンプ：0.5～3L/minの送気能力をもつダイアフラムポンプまたは同じ性能をもつ空気ポンプ。水銀蒸気に接する部分が金属製の場合はコロジオンなどを塗布しておく。

流量計：0.5～5L/minの流量が測定できるもの。

乾燥管：乾燥塔またはU字管、JIS K 8228に規定する過塩素酸マグネシウム（乾燥用）、JIS K 8124に規定する塩化カルシウム（乾燥用）などを充てんしておくか、またはコールドトラップで代用してもよい。吸収セルの部分に小形電球を点灯するなどして吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10℃高くなるようにしておけば、乾燥管を用いなくてもよい。

連結管：軟質塩化ビニル管

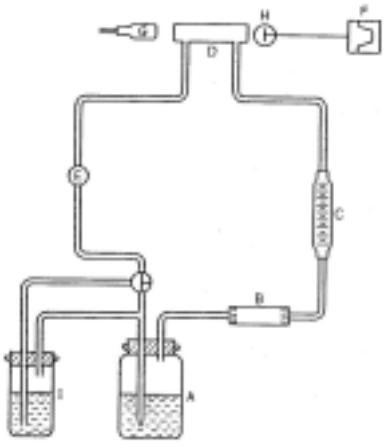
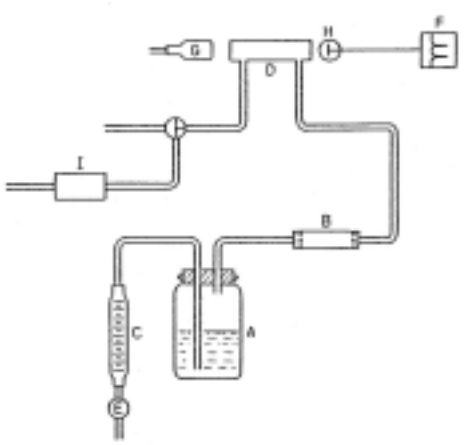


図 5.14－2　密閉循環方式の構成の一例



A：還元容器
B：乾燥管
C：流量計
D：吸収セル
E：空気ポンプ
F：記録計
G：水銀中空陰極ランプ
H：原光吸光用検出器
Ⅰ：水銀除去装置

5.14－3　開放送気方式の構成の一例

(4)　前処理操作

a)　3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、これを還流冷却器付分解フラスコに入れ、硝酸(1+1)50mL を加え加熱し、穏やかに煮沸して有機物を分解する。

b)　室温まで冷却して過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加え、1 時間加熱を続ける。もしこの間に過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、室温まで冷却した後過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)10mL を追加して、再び加熱する。

c)　この操作を過マンガン酸カリウムの赤紫色が約 10 分間残るまで繰り返す(3)。

d)　液温を約 40℃とし、尿素溶液(10g/L)10mL を加え溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20g/L)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

e)　これをガラス繊維またはガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

f)　出来るだけ速やかに、(5)の測定を行う。

注(3)　e)の試験溶液について直ちに(5)の測定が行えない場合は、この状態で放冷し、保存する。

(5)　測定

a)　測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：253.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　検量線の作成

水銀標準液(0.1μgHg/mL)1～20mL を還元容器に段階的にとり、硫酸(1+1)10mL と水を加えて約 250mL とした後、通気回路を組み立て、c)②～④の操作を行う。

別に還元容器に硫酸(1+1)10mL をとり水を加えて 250mL とした後、通気回路を組み立て c)②～④の操作を行って、水銀標準液について得た指示値を補正し、水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（Hg として 0.1～2μg を含む量）を還元容器に取り、これに硫酸(1+1)10mL と水を加え約 250mL とした後、通気回路を組み立てる。

②　手早く塩化すず(Ⅱ)溶液 10mL を加え、あらかじめ設定した最適流量(4)で空気ポンプを作動し、空気を循環(5)させる。

③　波長 253.7nm の指示値(6)を読む。

④　バイパスコック(7)を回して、指示値が元に戻るまで通気を続ける。

⑤　空試験として(4)a)～f)のうち a)の試料のはかり取りを除く操作、及び a)～d)の操作について試験溶液と同様に行って指示値(6)を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

⑥　検量線から水銀の量を求め、分析試料中の水銀濃度を算出する。

d)　定量及び計算

4.1 乾燥減量で求めた分析試料の乾燥減量(%)で⑥の水銀濃度を補正し、乾燥試料当たりの濃度(mg Hg/kg)として結果を表示する。

注(4)　最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適条件を求めておく。

注(5)　開放送気方式の場合は、還元容器の通気管にコックを付け、塩化すず（Ⅱ）溶液添加後、約 2 分間激しく振り混ぜた後、装置に連結し、ポンプの作動と同時にコックを開く。最適送気速度はあらかじめ求めておくが、通常は 1～1.5L/min である。

注(6)　吸光度またはその比例値。開放送気方式の場合はピーク高さまたはピーク面積を測定する。

注(7)　過マンガン酸カリウム溶液 (30g/L)を含む硫酸(1+1)を入れたガス洗浄びんを通して大気中に放出する。

備考 1.　塩化物イオンを多量に含む試料では、過マンガン酸カリウム処理において塩化物イオンが酸化されて塩素となり、波長 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この場合は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（200g/L）を過剰に加え、塩素を十分に還元しておく。還元容器中に存在する塩素は、窒素などの送入によってあらかじめ追い出しておく。

備考 2.　ベンゼン、アセトンなどは 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この種の揮発性有機物を含む試験溶液に対しては、過マンガン酸カリウムによる前処理を行った後、次のいずれかの操作を適用する。

(1)　少量のヘキサンと振り混ぜて揮発性有機物を抽出除去する。

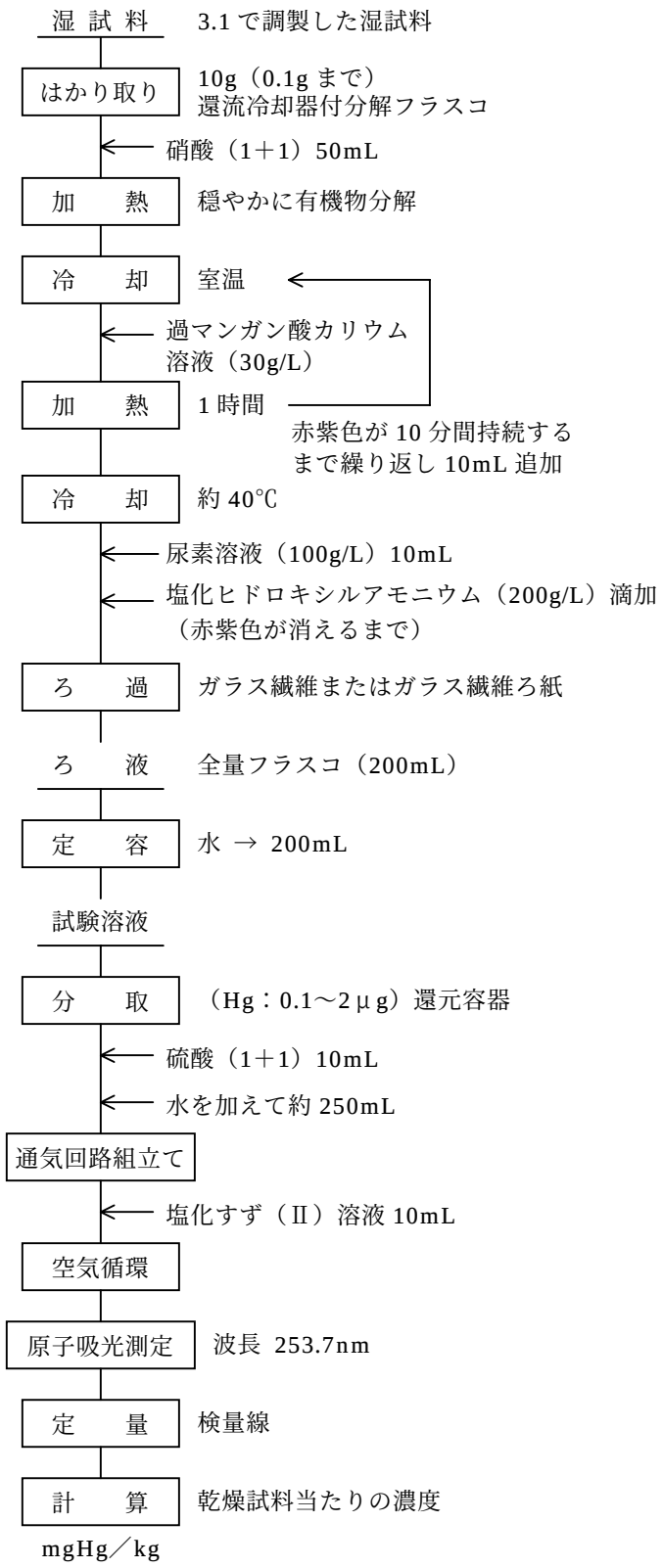
(2)　重水素ランプなどによるバックグラウンド補正を行う。

(3)　水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて指示値の差を求めておき、次に塩化すず（Ⅱ）溶液の添加を省略して同様の測定を行い、両指示値の差として水銀を定量する。

(4)　水銀をジチゾン錯体として抽出分離した後、加熱気化法によって測定する。

(6)　分析フローシート

硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法［原子吸光法］



5.14.1.2　硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法

(1)　測定方法の概要

三角フラスコまたはケルダールフラスコを用い、硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムにより温水浴中で分解処理を行う方法で、試料中の有機物等の分解が容易で、加熱操作中に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えない試料に適用する。

(2)　試薬

a)　ペルオキソ二硫酸カリウム溶液(50g/L)：JIS K 8253 に規定するペルオキソ二硫酸カリウム 50g を水に溶かして 1L とする(8)。

b)　その他：5.14.1.1(2)試薬と同じ。

注(8)　JIS K 8252 に規定するペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は 1.0μg/L 以下とする。

(3)　器具及び装置

a)　分解フラスコ：三角フラスコ 300mL またはケルダールフラスコ 300mL を用いる。

b)　その他：5.14.1.1(3)器具及び装置と同じ。

(4)　前処理操作

a)　3.1 の湿試料約 10g を 0.1g のけたまではかり取り、これを分解フラスコに入れ、水を加えて約 50mL とする。

b)　分解フラスコを冷水で冷やしながら、硝酸 20mL を少しずつ加え静かに混合した後、硫酸(1+1)20mL を少しずつ加える。

c)　フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加えて振り混ぜ、室温で約 15 分間放置する。

d)　過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が 15 分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を少量ずつ加える。

e)　ペルオキソ二硫酸カリウム溶液(50g/L)10mL を加え、約 95℃以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して 2 時間加熱する(9)。

f)　以下、5.14.1.1(4) d)以後の試験操作と同様に行う。

注(9)　この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を追加してもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

5.14.1.1(5) a)と同じ。

b)　検量線の作成

5.14.1.1(5) b)検量線の作成と同じ。

c)　試料の測定

①　5.14.1.1(5) c)①～④と同様に操作を行う。

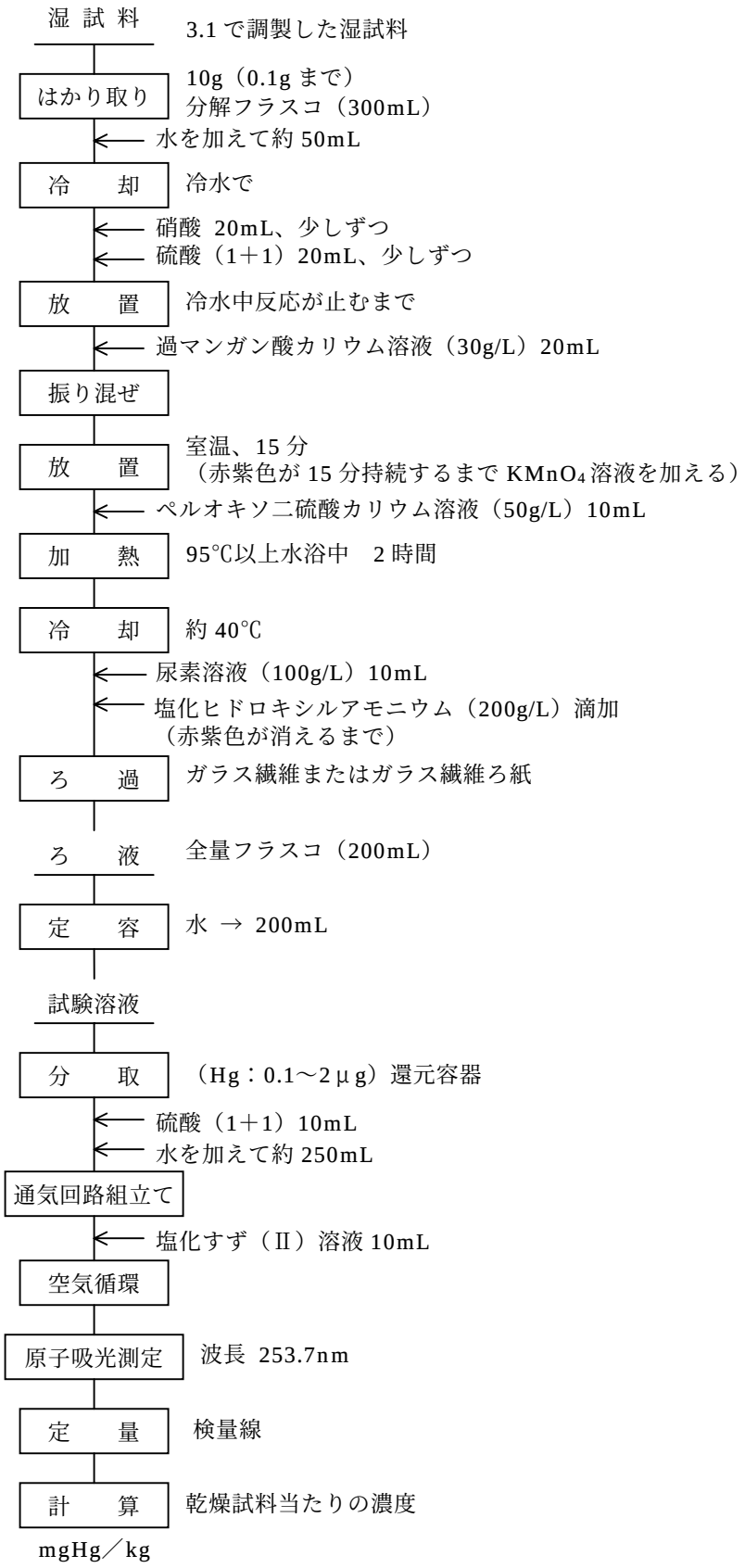
②　空試験として分解フラスコに水 50mL を入れ(4) b)～f)の操作及び①の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

d)　定量及び計算

4.1 乾燥減量で求めた分析試料の乾燥減量(%)で 5.14.1.1(5)c)⑥の水銀濃度を補正し、乾燥試料当たりの濃度(mg Hg/kg)として結果を表示する。

(6)　分析フローシート

硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法［原子吸光法］



5.14.1.3　硝酸－塩化ナトリウム分解法

(1)　測定方法の概要

ケルダールフラスコを用い、硝酸と塩化ナトリウムにより前処理を行う方法で、有機物等が少なく、試料中の水銀化合物が容易に分解でき、加熱操作中に水銀の損失が無い場合に適用する。

(2)　試薬

a)　塩化ナトリウム溶液 (200g/L)：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L とする。

b)　その他：5.14.1.1(2)試薬と同じ。

(3)　器具及び装置

a)　分解フラスコ：ケルダールフラスコ 300mL を用いる。

b)　その他：5.14.1.1(3)器具及び装置と同じ。

(4)　前処理操作

a)　3.1 の湿試料約 10g を 0.1g のけたまではかり取り、これをケルダールフラスコに入れ、硝酸(1+1)90mL と塩化ナトリウム溶液 (200g/L)20mL を加える。

b)　約 95℃以上の水浴中に、ケルダールフラスコの溶液部分を浸して２時間加熱したのち室温まで冷却する。

c)　以下 5.14.1.1(4) e)以後の操作と同様に行う。

(5)　測定

a)　測定条件

5.14.1.1(5) a)と同じ。

b)　検量線の作成

水銀標準液(0.1μgHg/mL)1～20mL を還元容器に段階的にとり、硝酸(1+1)10mL と水を加えて約 250mL とした後、通気回路を組み立て、5.14.1.1(5) b)検量線の作成の操作を行う[(10)]。

c)　試料の測定

①　5.14.1.1(5) c)①～④と同様に操作を行う。

②　空試験として、ケルダールフラスコに硝酸(1+1)90mL と塩化ナトリウム溶液(20$^{w}/_{v}$%)(200g/L)20mL を加え、(4)b)の分解操作及び①の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

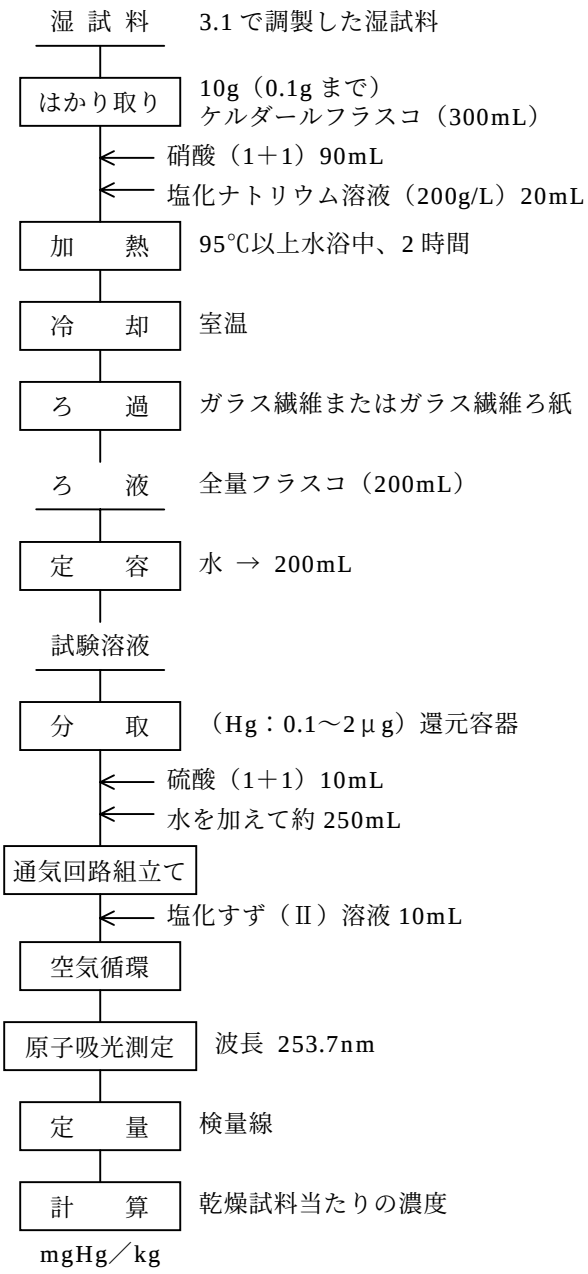
d)　定量及び計算

4.1 乾燥減量で求めた分析試料の乾燥減量(%)で 5.14.1.1(5)c)⑥の水銀濃度を補正し、乾燥試料当たりの濃度(mg Hg/kg)として結果を表示する。

注(10) 溶液中の塩濃度がおおきく異なる場合に、水銀を還元気化したときに、気－液平衡が変化して測定の誤差を生じる場合があるが、本法によるときは、その誤差は僅かであり無視出来る範囲であると判断されている。しかし、無視出来ないことが予想される場合は、検量線作成の溶液についても試料溶液と同一条件になるように、硝酸と塩化ナトリウム溶液を加えて操作を行う。

(6)　分析フローシート

硝酸－塩化ナトリウム分解法［原子吸光法］



5.14.2　アルキル水銀（Ⅱ）化合物

アルキル水銀（Ⅱ）化合物の定量は、アルキル水銀（Ⅱ）化合物のうち、エチル水銀（Ⅱ）化合物及びメチル水銀（Ⅱ）化合物を対象とし、水銀の量で表示する。定量にはガスクロマトグラフ法を適用する。分析操作上はアルカリ分解－トルエン抽出法が使いやすい。アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法の方がメチル水銀を精度良く測定できる。

5.14.2.1　アルカリ処理－トルエン抽出法

(1)　測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてトルエンで抽出し、中和後 L－システインで逆抽出し、再び酸性にしてトルエンで抽出したものをガスクロマトグラフ（GC）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)：**水酸化カリウム 56.11ｇをエタノールに溶解して全量 1,000mL とする。水酸化カリウムをテフロン被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて溶解させる。使用時調整する。

c)　**塩酸：**JIS K 8180 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。

d)　**臭化水素酸：**JIS K 8509 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。

e)　**塩化銅（Ⅰ）粉末：**JIS K 8138 に規定するもの。

f)　**トルエン：**JIS K 8680 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。残留農薬試験用。300mL を約 1mL に濃縮し、その 2～5μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

g)　**塩化ナトリウム溶液(200g/L)：**JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

h)　**臭化ナトリウム(200g/L)：**JIS K 8514 に規定する臭化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

i)　**L－システイン－酢酸ナトリウム混合溶液：**JIS K 8470 に規定する L－システイン塩酸塩一水和物 1g、JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 0.8g 及び JIS K 8987 に規定する硫酸ナトリウム 12.8g を水に溶かして 100mL とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

j)　**塩化エチル水銀標準液(100μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100μgHg/mL)：**クロロエチル水銀（Ⅱ）［塩化エチル水銀（Ⅱ）］13.2mg またはクロロメチル水銀（Ⅱ）［塩化メチル水銀（Ⅱ）］12.5mg を少量のトルエンに溶かし、全量フラスコ 100mL に移し入れ、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。

k)　**塩化エチル水銀標準液(1μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1μgHg/mL)：**塩化エチル水銀標準液(100μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100μgHg/mL)1mL を全量フラスコ 100mL にとり、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。

l)　**L－システイン－塩酸塩水溶液(0.1g/L)：**JIS K 8470 に規定するＬ－システイン塩酸塩一水和物 5mg を 0.1mol/L NaOH 5mL に溶解する。使用時調整する。

m)　**塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μg)Hg/mL)：**塩化エチル水銀標準液(1μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1μ

gHg/mL)0.5mL を L－システイン－塩酸塩水溶液（0.1g/L）5mL と 3 分間振り混ぜて、1,200rpm３分間遠心分離後、トルエン層は捨てる。冷蔵庫で１ヵ月保存できる。

(3)　器具及び装置

a)　共栓付遠心管：容量 50mL のものであって、あらかじめトルエンで洗浄したもの。

b)　振とう機

c)　遠心分離器：3,000rpm 遠心分離可能なもの。定温（約 15℃）に保てる機器が望ましい。

d)　分液ロート：50mL、500mL 及び 20～30mL。コックにワセリンなどを塗布しない。

e)　共栓試験管：5～10mL

f)　マイクロシリンジ：1～10μL

g)　ガスクロマトグラフ（GC）

カラム用管：ガラス製、内径 3mm、長さ 400～1,500mm

カラム充てん剤：酸洗浄した後、シラン処理(1)を行った粒径 180～250μm の耐火れんが(2)にエステル系固定相液体 5～25%を含浸させたものまたはこれと同等以上の性能をもつもの。

検出器：電子捕獲検出器またはこれと同等以上の性能をもつもの。

キャリヤーガス：JIS K 1107 に規定する高純度窒素２級(99.99$^{v}/_{v}$%以上)、流量 30～80mL/min

試料気化室温度：140～240℃

カラム槽温度：130～180℃

検出器槽温度：140～200℃

装置の感度：上記条件で塩化メチル水銀（または塩化エチル水銀）を水銀(Hg)として 40ng 注入したときの S/N 比が 3 以上とする。

注(1)　ジメチルクロロシランのトルエン溶液(1vol%)中に担体を浸し、水浴上で約 1 時間保った後、乾燥する。この処理をした担体が市販されている。また、あらかじめ担体に5～10%の臭化カリウムまたは塩化ナトリウム（予期保持時間付近にピークを生じないもの）を含浸させた後、液相を被覆したものを用いると鋭いピークが得られる。

注(2)　珪藻土を主成分とした耐火温度 1,100℃のれんが。

参考　カラム充てん剤の市販品には、耐火れんがとしてクロモソルブWまたはこれと同等の性能をもつものを担体とし、これにエステル系固定相液体としてこはく酸ジエチレングリコールなどを含浸させたものがある。

(4)　前処理操作

a)　3.1 の湿試料約 10g を 0.1g のけたまではかり取り、共栓付遠沈管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L) 30mL を加えて、30 分間振とうする。その後、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。

b)　さらに、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L) 20mL を加えて、10 分間振とうし、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収し、抽出液を合わせる。

c)　この抽出液に塩酸(1+1)(3)10mL と水 40mL を加え、酸性溶液にして、窒素を 100mL/分で 5 分間通気する。

d)　塩化銅粉末 100mg と水 100mL を加え、トルエン 40mL を加え約 5 分間激しく振り混ぜた後静置する。

e)　上層のトルエン層を分離(4)し、分液ロートに入れる。

f)　水層に再びトルエン 40mL を加えて約 5 分間激しく振り混ぜ静置する。(e)と同様に操作してトルエン層を分離する。

g)　トルエン層を合わせ、塩化ナトリウム溶液 (200g/L)20mL を加え、約 1 分間振り混ぜてトルエン層を洗浄し(5)、放置後、水層を捨てる。

h)　トルエン層に L－システイン－酢酸ナトリウム混合溶液 8mL を加え、約 2 分間激しく振り混ぜ、放置後、水層を分液ロート 50mL に移す。

i)　水層に塩酸 2mL とトルエン 5mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、放置後、水層を捨て、トルエン層を共栓試験管に移す(6)。これを試験溶液とする。

注(3)　塩酸(1+1)の代わりに臭化水素酸(1+1)を用いたもよい。その場合は、塩酸、塩化ナトリウムをそれぞれ臭化水素酸、臭化ナトリウムに代える。標準溶液も臭素化を行う。

注(4)　分離しにくいときは、遠心分離器を用いてもよい。遠沈管はふた付のものを用いる。

注(5)　多量の無機水銀が存在する場合は電子捕獲検出器を用いたとき、メチル水銀の位置に無機水銀によるピークを生じることがあるので、洗浄を繰り返す。またトルエン層に塩酸が残留すると L－システインによるアルキル水銀の逆抽出が不完全になるので、洗液が中性になるまで洗浄を繰り返す。

注(6)　水分が存在するとガスクロマトグラフに注入したとき異常ピークを生じることがあるので、硫酸ナトリウム約 1g を加えて振り混ぜて脱水する。

(5)　測定

a)　ガスクロマトグラフの分析条件の設定

ガスクロマトグラフの分析条件の設定を行う。ガスクロマトグラフの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

カラム：ガラス製（内径 3mm、長さ 400～1,500mm）
担体：クロモソルブ W（180～250μm、シラン処理）
液相：コハク酸ジエチレングリコール(5～25%)
カラム温度：130～180℃
注入口温度：180℃
キャリアヤーガス：N_2、30～80mL/min
検出器：電子捕獲検出器(ECD)

その他、キャピラリーカラムも使用できる。

使用カラム：アルキレングリコールフタル酸エステルポリマー
内径 0.53mm、長さ 15m、液相膜厚 1.5μm
例えば、HR－Thermon－HG　など（備考 1）
カラム温度：140～160℃
キャリヤーガス：N_2、4.5mL／min
検出器：ECD

b)　検量線の作成

湿泥試料の代わりに共栓付遠心分離管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)a)～i)の操作を行い、塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　マイクロシリンジを用い、(4)i)で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。

②　塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）の保持時間(7)に相当する位置のピークについて、指示値(8)を読みとる(9)。

③　先に測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓試験管にとり、L－システイン－酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えで約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。

④　上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量をマイク

ロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（Ⅱ）またはメチル水銀化合物（Ⅱ）によるものと判定する。

⑤　空試験として水 10mL をとり、(4) a～i)の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

⑥　検量線から水銀の量を求め、試料中のアルキル水銀（Ⅱ）化合物の濃度を水銀の濃度(mgHg /kg)として算出する。

d)　定量及び計算

4.1 乾燥減量で求めた湿試料の乾燥減量(%)で⑥の濃度を補正し、乾燥試料当たりの濃度(mgHg /kg)として結果を表示する。

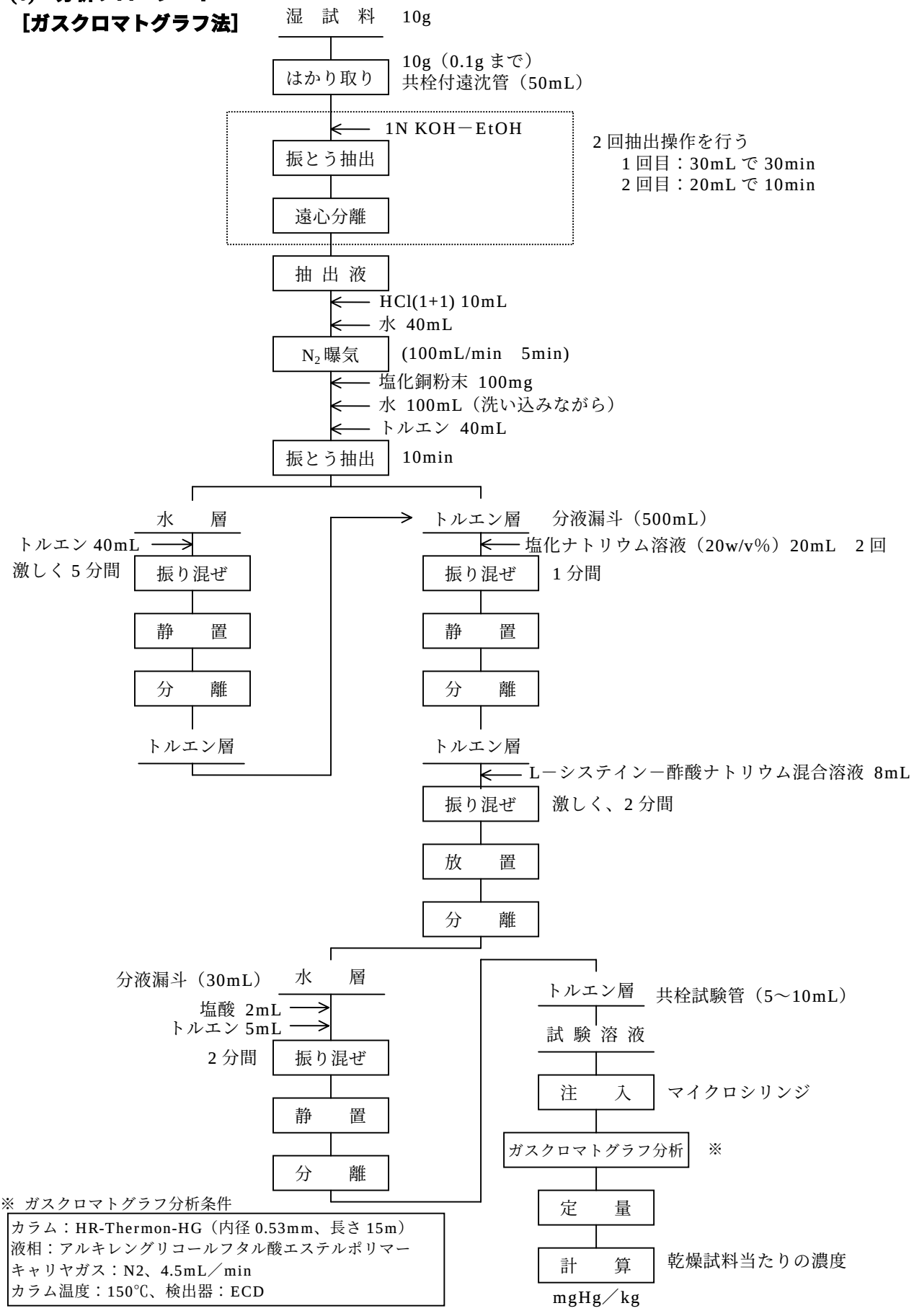
注(7)　操作において塩酸を使用するため、エチル水銀（Ⅱ）化合物またはメチル水銀（Ⅱ）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）として挙動する。

注(8)　ピーク高さまたはピーク面積。

注(9)　測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

備考 1　ここに示す商品は、この分析方法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(6)　分析フローシート
［ガスクロマトグラフ法］



※ ガスクロマトグラフ分析条件

カラム：HR-Thermon-HG（内径 0.53mm、長さ 15m）
液相：アルキレングリコールフタル酸エステルポリマー
キャリヤガス：N2、4.5mL／min
カラム温度：150℃、検出器：ECD

5.14.2.2　アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法

(1)　測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてジチゾン－トルエンで抽出し、クリーンアップ・逆抽出の操作後、再びジチゾン－トルエンで抽出し、ガスクロマトグラフで測定する。これらの一連の操作は、操作を始めたら、速やかに測定まで行う必要がある。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)：**5.14.2.1 (2)b)による。

c)　**塩酸：**5.14.2.1 (2)c)による。

d)　**塩化銅（Ⅰ）粉末：**5.14.2.1 (2)e)による。

e)　**トルエン：**5.14.2.1 (2)f)による。

f)　**塩化ナトリウム溶液(200g/L)：**5.14.2.1 (2)g)による。

g)　**L－システイン－酢酸ナトリウム混合溶液：**5.14.2.1 (2)i)による。

h)　**塩化エチル水銀標準液(100 μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100 μgHg/mL)：**5.14.2.1 (2)j)による。

i)　**塩化エチル水銀標準液(1 μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1 μgHg/mL)：**5.14.2.1(2)k)による。

j)　**L－システイン－塩酸塩水溶液(0.1g/L)：**5.14.2.1 (2)l)による。

k)　**塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1 μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1 μg Hg/mL)：**5.14.2.1 (2)m)による。

l)　**ジチゾン－トルエン溶液(0.1g/L)：**JIS K 8490 に規定するジチゾン 11mg をトルエン 100mL に溶かす。ただし、使用前に必要な分を次に示す方法で精製する。試料検体数に必要なジチゾン－トルエン溶液(0.1g/L)の量を計算し、分液ロートに移し入れ、トルエンで洗浄した 0.1mol/L NaOH を半分量になるよう加え、振倒してジチゾンを水層に移行させる。分離のために 3 分間暗所に保管し、ガラス容器に分液ロートの下層(オレンジ色)の部分を集める。トルエンで洗浄した 1mol/L 塩酸溶液で中和し(オレンジ色→黒緑色)、(2)e)のトルエンを最初に分取したジチゾン－トルエン溶液と同量加えて、ジチゾンをトルエン層に移行させる。暗所にて静置後、水層を捨て、使用するまで密栓して暗所にて保存する。

m)　**EDTA･4Na 水溶液(200g/L)：**エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物 40g に水を加えて 200mL とする。冷暗所にて保存し、使用前にトルエンで洗浄する。

n)　**硫化ナトリウム溶液(5mg/L)：**JIS K 8949 に規定する硫化ナトリウム九水和物 0.15g を水 10mL に溶かす(この水溶液の保存期間は 1 カ月間)。使用直前にトルエンで洗浄する。その 100μL にトルエンで洗浄した 0.1mol/L NaOH 50mL とエタノール 50mL を加える。

o)　**フロリジルカートリッジカラム：**内径 8mm×高さ 200mm 程度のカラムにクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム（フロリジル 60－100mesh（130℃で 2～3 時間活性化させ、デシケーター内で保存））0.5g、無水硫酸ナトリウム（500℃で 2～3 時間焼いてデシケーター内で保存）0.5g の順に充てんしたもの、または同等品

p)　**WALPOLE's BUFFER：**1mol/L CH_3COONa 200mL、水を 600mL、1mol/L HCl 約 200mL を混ぜて pH3 に調整する。冷暗所にて保存し、使用直前にトルエンで洗浄する。

q)　**ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液(200g/L)：**ヒドロキシルアミン塩酸塩 20g を水に溶かし、全量 100mL としたもの。使用直前にトルエンで洗浄する。

(3)　器具及び装置

a)　共栓付遠心管：5.14.2.1(3)a)による。

b)　振とう機

c)　遠心分離器：5.14.2.1(3)c)による。

d)　分液ロート：5.14.2.1(3)d)による。

e)　共栓試験管：5.14.2.1(3)e)による。

f)　マイクロシリンジ：5.14.2.1(3)f)による。

g)　ガスクロマトグラフ

5.14.2.1(3)g)による。充てん剤の注入口側に数 cm 程度塩化ナトリウムを積層させておくか注入口のインサートに少量の塩化ナトリウムを入れておく。

(4)　前処理操作

a)　3.1 で調製した湿試料約 1～2g を 0.01g のけたまではかり取り、共栓付遠心分離管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L) 20mL を加え、ガラス棒で分散させ、10 分間振とうする。

b)　2mol/L 塩酸（使用前にトルエンで洗浄したもの）を 10mL を加え、マグネチックスターラーで撹拌しながら、窒素ガスを 100mL/min で 5 分間通気する。

200g/L EDTA－4Na 水溶液 2mL、200g/L ヒドロキシルアミン塩酸塩 2mL の順に加え、5 分間振とうする。

c)　0.1g/L 精製ジチゾン－トルエン溶液 10mL で 3 分間振とう抽出し、1,200rpm で 3 分間遠心分離する。

d)　有機溶媒層を約 8mL 分取し、フロリジルカラムを通過させ、溶出液を円錐型共栓付遠沈管に受ける。

e)　1mol/L NaOH 5mL（使用前にトルエンで洗浄したもの）を加え、3 分間振とうし、1,200rpm で 3 分間遠心分離後、過剰のジチゾンが移行した下層（アルカリを加えることによって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この操作をもう１度繰り返す。この操作においてジチゾンはできるだけ丹念に除去する。

f)　トルエン層 5mL を 10mL 遠沈管に正確に分取し、硫化ナトリウム溶液(5mg/L) 2mL で逆抽出を行う。3 分間振とうし、1,200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機層)を捨てる。

g)　水層にトルエン 2mL を加え、3 分間振とうし、1,200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機層)を捨てる。

h)　1mol/L HCl を 4 滴ほど加えて、わずかに酸性にし（別に、硫化ナトリウム溶液 2mL に 0.1g/L ジチゾン－トルエン溶液を指示薬として加え、これに 1mol/L HCl を滴下して必要な塩酸の量を確認しておく）、窒素ガスを 50mL/min で 3 分間バブリングさせながらかき混ぜ、Walpole's Buffer(pH3.00)を 2mL と 0.1g/L 精製ジチゾン－トルエン溶液 0.5mL を加え、3 分間振とう抽出し、1,200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で下層を捨てる。

i)　1mol/L NaOH 5mL を加え、3 分間振とうし、1,200rpm で 3 分間遠心分離後、下層（アルカリを加えることによって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この時、洗浄後のアルカリはできるだけ丹念に取り除くことが重要である。試験管の内壁に付着したアルカリもできるだけ除去するために、一旦静置後、アルカリ層を吸引除去して遠心分離を行い、再びアルカリを吸引除去するなどの操作をするとよい。

j)　1mol/L HCl を 2 滴加えて酸性にし、塩酸を分離させるために遠心分離を行い、上層の有機層を試験溶液とする。

(5)　測定

a)　ガスクロマトグラフの分析条件の設定

5.14.2.1(5)a)による。

b)　検量線の作成

湿泥試料の代わりに共栓付遠心分離管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)a)～j)の操作を行い、塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　マイクロシリンジを用い、(4)j)で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。

②　塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）の保持時間(1)に相当する位置のピークについて、指示値(2)を読みとる(3)。

③　先に測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓試験管にとり、L－システイン－酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えで約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。

④　上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（Ⅱ）またはメチル水銀化合物（Ⅱ）によるものと判定する。

⑤　空試験として水 2mL をとり、(4) a～j)の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

⑥　検量線から水銀の量を求め、試料中のアルキル水銀（Ⅱ）化合物の濃度を水銀の濃度（mg Hg/kg）として算出する。

d)　定量及び計算

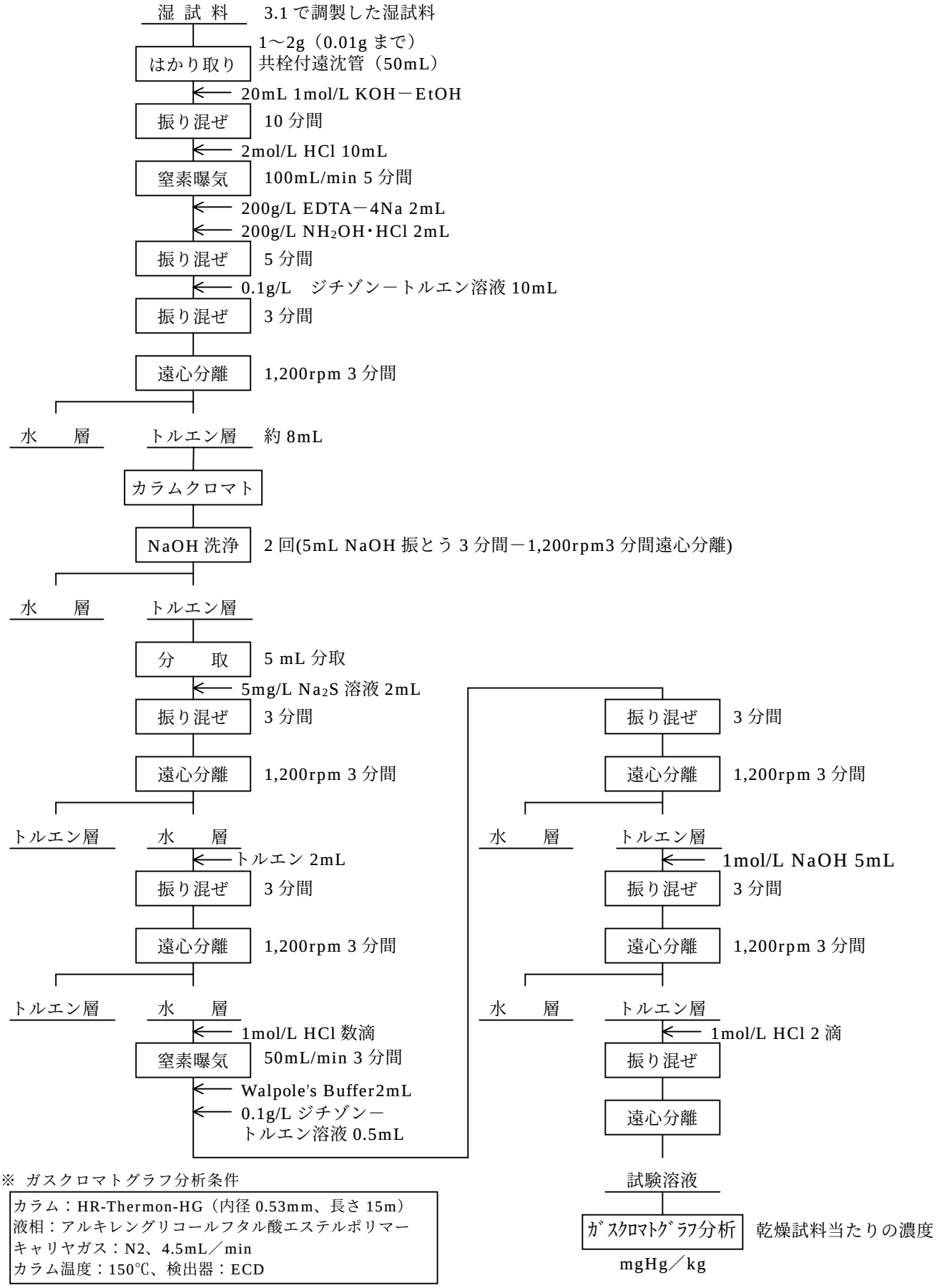
4.1 乾燥減量で求めた湿試料の乾燥減量(%)で⑥の濃度を補正し、乾燥試料当たりの濃度(mg Hg/kg)として結果を表示する。

注(1)　アルキル水銀のジチゾネートがガスクロマトグラフに注入と同時に Cl^-と反応し、エチル水銀（Ⅱ）化合物またはメチル水銀（Ⅱ）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）として挙動する。

注(2)　ピーク高さまたはピーク面積。

注(3)　測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

分析フローシート
［ガスクロマトグラフ法］



※ ガスクロマトグラフ分析条件

カラム：HR-Thermon-HG（内径 0.53mm、長さ 15m）
液相：アルキレングリコールフタル酸エステルポリマー
キャリヤガス：N2、4.5mL／min
カラム温度：150℃、検出器：ECD

6. 有機化合物

6.1 揮発性有機化合物（ＶＯＣ）

ここで、対象物質は、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目の物質とする。

人の健康の保護に関する環境基準項目

ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2－ジクロロエタン、1,1－ジクロロエチレン、シス－1,2－ジクロロエチレン、1,1,1－トリクロロエタン、1,1,2－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3－ジクロロプロペン、ベンゼン

要監視項目

クロロホルム、トランス－1,2－ジクロロエチレン、1,2－ジクロロプロパン、p－ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン

注(1) 本法において適当なモニターイオンを用いて GC/MS 測定することにより、1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン、スチレン、n-ブチルベンゼン、ジブロモクロロメタン、トリブロモメタン（ブロモホルム）、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、塩化アリル（アリルクロライド）、塩化エチル（クロロエタン）、塩化ビニル、塩化メチル、ジシクロペンタジエン、シクロペンタン、1,1-ジクロロエタン、ジブロモクロロメタン、臭化メチル、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタジエン、ブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、n-ヘキサン、メチル t-ブチルエーテル、クロロベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、イソプレン、イソプロピルベンゼン（クメン）、エピクロロヒドリン、塩化ベンジル、1-オクテン、クロロ酢酸エチル、*p*-クロロトルエン、酢酸ビニル、酸化プロピレン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、二硫化炭素、ヘキサクロロブタジエン、ペンタクロロエタンなどの分析が可能である。

6.1.1 パージトラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法

(1) 測定方法の概要

底質試料中の対象物質をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、ヘリウム、窒素などの不活性ガスを通気することで、対象物質を気相中に移動させ、トラップ管に捕集し、トラップ管を加熱して対象物質を脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮（クライオフォーカス）させ、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）に導入して測定する[(2)(3)(4)]。

注(2) 分析操作で揮散しやすいことから、安定同位体をサロゲート物質として用いることが望ましい。適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。GC/MS 測定においては最適なイオンを選定する。また、測定対象物質の定量や同定に用いる質量数のイオンがサロゲート（または安定同位体）のマススペクトルに存在する場合には、両者のピークが十分分離することを確認する。

注(3) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのまま GC/MS に導入する。

注(4) 十分な感度が得られれば SIM 測定の代わりにスキャン測定などでもよい。

(2) 試薬類

a) 水：ミネラルウォーターまたは市販のＶＯＣ試験用の水を使用する[(5)]。使用前に空試験を行い、測定対象物質に相当する保持時間にピークを生じないことを確認する。

b) メタノール：JIS Ｋ 8891 に規定するもの。ただし、測定対象物質に相当する保持時間にピー

クを生じないもの[6]。

c) **混合標準液(各 1mg/mL)：**市販品の混合標準液[7][8]を使用する。アンプルの保存は冷暗所とする。

d) **混合標準液(各 10μg/mL)：**全量フラスコ 100mL に少量のメタノールを入れ、これに混合標準液(各 1mg/mL)1mL を泡立てないようにとり、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。

e) **内標準液(1mg/mL)：**市販品のフルオロベンゼン、4－ブロモフルオロベンゼン標準液を使用する。

f) **内標準液(10μg/mL)：**内標準液（1mg/mL）1mL を、あらかじめメタノール 50～90mL を入れた全量フラスコ 100mL にとり、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。

g) **ヘリウム：**ヘリウム(純度 99.999 vol%以上)

h) **窒素：**JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999 vol%以上)

i) **冷却剤：**液体窒素または液化二酸化炭素

注(5)　精製が必要な場合には、次による。水 1～3L を三角フラスコにとり、これを強く加熱して、煮沸し、液量が約 1/3 になるまで続ける。直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する。または、水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製する。

注(6)　開封後は試験室内では室内の空気による汚染を受けることがあるので、汚染のない場所に保存しておく。（トリハロメタン測定用、塩素化炭化水素類分析用、水質試験用、パージ・トラップ－GC/MS 用などとして市販されている試薬が使いやすい（備考 1)。）

注(7)　標準液（1mg/mL）(サロゲート溶液(0.1mg/mL))を調製する場合には、次による。メタノールを 30～50mL 入れた 100mL 全量フラスコに、対象物質の標準品各 100mg（サロゲート物質各 10mg）を精秤し、メタノールで 100mL とし、混合標準液（1mg/mL）（サロゲート溶液(0.1mg/mL)）とする。

標準液及びサロゲート溶液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば 1～3 か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

注(8)　常温でガス状の物質（標準品、サロゲートともそれぞれ）については、65mL バイアル中にメタノール 50mL を入れ、四ふっ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。10mg の標準物質（ガス）を含む体積の標準ガスをガスタイトシリンジに正確にとり、バイアル中のメタノールに溶解し、0.2mg/mL の混合標準液とする。その他の物質と混合する際には、対象物質の標準液の濃度を一定にする。

(3)　器具及び装置

a)　抽出用器具

①　**遠沈管：**容量 50mL の共栓付きガラス製のもの。洗浄し、水ですすぎ、メタノールで洗浄後、乾燥する。約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを堅くしめ、汚染のない場所に保管する。

②　**遠心分離器：**3,000rpm 遠心分離可能なもの。定温（約 15℃以下）に保てる機器が望ましい。

b)　ブランク水調製成器具

①　**フラスコ：**蒸留水作成用フラスコが使いやすい。

②　**ガスコンロ**

c)　標準液調製器具

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット：**十分洗浄したのち、メタノールで洗浄したもの。

d)　天秤：0.01g の桁まで重量測定可能なもの。

e)　ガスタイトシリンジ (9)：5～25mL を採取できるもの。

f)　マイクロシリンジ (9)：1～100μL を採取できるもの。

g)　パージ・トラップ装置

①　バブラー：パージガスを試料に通気するとき、微細な気泡を生じるもの。

②　パージ容器：0.5～25mL の試料を注入できるガラス容器またはそれに試料導入部をもつもの。使用前に水で洗浄した後、105±2℃で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

③　パージ容器恒温装置：パージ容器を 20～40℃の一定温度に保持できるもの。

④　トラップ用管：内径 0.5～5mm、長さ 50～300mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管または内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの。

⑤　トラップ管充てん剤：2,6－ジフェニル－1,4－ジフェノキシドポリマー（粒径 177～250μm または 250～500μm）、シリカゲル（粒径 250～500μm）及び活性炭（粒径 250～500μm）、またはこれと同等の性能をもつもの (10)。

⑥　トラップ管：トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てんし、使用に先立ってヘリウムを流量 20～40mL/min で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する。

⑦　トラップ管加熱装置：パージ時にトラップ管を 20～40℃に保持でき、更にトラップ管に捕集したＶＯＣの加熱脱着のために 1 分間以内に約 180～280℃まで加熱でき、脱着温度に約 4 分間以上保持できるもの。

⑧　パージガス：(2)g)のヘリウムまたは(2)h)の窒素による。流量 20～60mL/min の範囲で一定に調節して用いる。

⑨　冷却凝縮装置：内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管またはキャピラリーカラムで、凝縮時に－30℃以下に冷却ができ、かつ、脱着時には１分間以内にカラム槽の温度までまたは 200℃程度に加熱できるもの。冷却凝縮を省略できる装置もある。

h)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ約 25～120m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～3μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：純度 99.999%以上の高純度ヘリウム。

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

イオン検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

測定質量数：表 6.1－1 を参考に設定する。

注(9)　使用するガスタイトシリンジ及びマイクロシリンジは、空試験用、低濃度測定用、高濃度測定用の 3 本（同一ロット）を用意しておくとよい。また、ガスタイトシリンジとマイクロシリンジは各自で精度の確認をする。

注(10) 2,6－ジフェニル－1,4－ジフェノキシドポリマーは、Tenax GC、Tenax TA、などの名称で市販されている。その他、充てん剤として、VOCARB3000 などの活性炭系も使用できる（備考 1)。いずれも添加回収試験などで良好な回収結果が得られることを確認してから使用する。

(4)　前処理操作

a)　揮発性有機化合物(ＶＯＣ)の試料採取は他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。試料はフルイに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない試料を分析に供する。

b)　a)の処理をした湿試料 20g を遠沈管にとり、3,000rpm で 20 分間遠心分離を行い、上澄液を捨てる。

c)　遠心分離後の試料(11)にメタノール 10mL を加え、10 分間超音波抽出行う。3,000rpm で 10 分間遠心分離し、液層部を全量フラスコに入れる。残渣にメタノール 10mL を加え、10 分間超音波抽出行う。

d)　3,000rpm で 10 分間遠心分離し、液層部を全量フラスコに加え、定容（25～50mL）とし、試験溶液とする。

e)　パージ容器に、水 9.8mL に対して試験溶液 0.2mL の割合となるように、水 4.9～49mL 及び試験溶液 0.1～1mL を静かに泡立てないように入れ(12)、内標準溶液を添加し(13)、測定溶液とする(14)。

注(11) 適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。単位重量当たりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位重量当たりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

注(12) または、あらかじめ、全量フラスコに容量の 90%程度の水を入れ、水 9.8mL に対して試験溶液 0.2mL の割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その 5～50mL を採り、パージ容器に静かに泡立てないように入れる。GC/MS 測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

注(13) 内標準の添加量は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な量とする。

注(14) 装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準溶液を添加後、直ちにキャップをし、測定溶液とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄後、水ですすぎ、乾燥し、使用直前に約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却して使用する。

(5)　測定

a)　パージトラップ条件の例(15)(16)(17)

パージトラップの分析条件の設定を行う。分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　パージ時間：10 分
②　パージ温度：室温
③　ドライパージ時間：4 分
④　トラップ温度：－150℃
⑤　トラップ管加熱時間：2 分
⑥　トラップ管加熱温度：220℃
⑦　注入時間：3 分
⑧　注入温度：220℃
⑨　トラップ管焼きだし時間：20 分
⑩　トラップ管焼きだし温度：260℃

b)　GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：フェニルメチルポリシロキサン(18)

内径 0.25mm，長さ 60m，液相膜厚 1.0μm

カラム温度：40℃(7min) →(5℃/min)→180℃→（15℃/min）→250℃

注入口温度：180℃

試料導入法：クライオフォーカス

キャリヤーガス：ヘリウム(25psi)

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化(E1)法

電子加速電圧：70V

イオン源温度：255℃

検出法：SIM 検出法

ＭＳに質量校正用標準物質（ＰＦＴＢＡまたはＰＦＫ）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。各ＶＯＣについて、0.5ng 以下が測定できる感度に調節しておく。

注(15) パージトラップ装置の取扱い説明書などに従って操作する。

注(16) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのまま GC/MS に導入する。

注(17) パージトラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果のえられる条件を求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。トラップ管の例として、室温で捕集する場合はポリマー（Tenax TA など）、シリカゲル及び活性炭を 3 層に充填したものを、－20℃程度で捕集する場合はポリマー（Tenax TA）などを用いる（備考 1）。

注(18) AQUATIC、DB－1、DB－1301、DB－624、DB－WAX、VOCOL など（備考 1）。

c)　検量線

①　混合標準液(10μg/mL) 0、0.2～10mL を段階的に数個の全量フラスコ 10mL にとり、メタノールを標線まで加える。パージ容器に測定溶液と同量の水（水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合の割合で含む）を加え、これらの標準液 1μL 及び内標準溶液 1μL をこのパージ容器に加え、d)③～⑧の試験操作を行う。

②　GC/MS への注入量が検量線の中間程度のものを選び、各測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にそれぞれの強度比を求め、一致することを確認する (19)。

③　各ＶＯＣの指示値と内標準物質の指示値との比を求める。各ＶＯＣの量(ng)に対する各ＶＯＣと内標準物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(19) 測定対象物質の強度比が検量線の中間程度の強度比と比較して 90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

d)　試料の測定

測定操作は、次のとおり行う。

①　パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、パージ容器内の空気をパーシガスで十分に置換する。

②　パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の上限温度以下でできるだけ高温に上げ、30 分間以上保持する。ただし、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の保持時間は、10 分間程度とする。

③　(4)によって作製した測定溶液を入れたパージ容器をパージ容器恒温槽に入れ、試料の温度を一定（例えば、20℃または 40℃以下）にする。

④　トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスで③の溶液をパージするとともに、パージしたＶＯＣをトラップ管に捕集する。

⑤　冷却凝縮装置をあらかじめ冷却（例えば、－50℃または－120℃）しておき、トラップ管加熱装置の温度を 1 分間以内で急激に加熱（例えば、180℃または 280℃）し、キャリヤーガスを約 4 分間通気してトラップ管からＶＯＣを脱着させ、冷却凝縮装置に吸着させる。

⑥　冷却凝縮装置を加熱し、キャリヤーガスでＶＯＣをガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、測定イオンについてイオンクロマトグラムを記録する。

⑦　検量線作成時に記録してあるＶＯＣ及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

⑧　次の試料の測定操作に備えて、①及び②の操作を行い、トラップ管を再生する。

⑨　空試験として、測定試料と同量の水（水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合の割合で含む）について③～⑦の操作を行って、あらかじめ記録してあるＶＯＣ及び内標準物質の保持時間に相当する位置にピークが検出され、その指示値が定量下限値以上である場合は、再度操作し直す。試料について⑦で得た指示値を補正する。次の試料の測定操作に備えて、①及び②の操作を行い、トラップ管を再生する。

e)　定量及び計算

得られた対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求める。次に検出量、試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料 1g 当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{パージ容器への分取量}(mL)} \times \frac{1}{W}$$

ここで、 W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

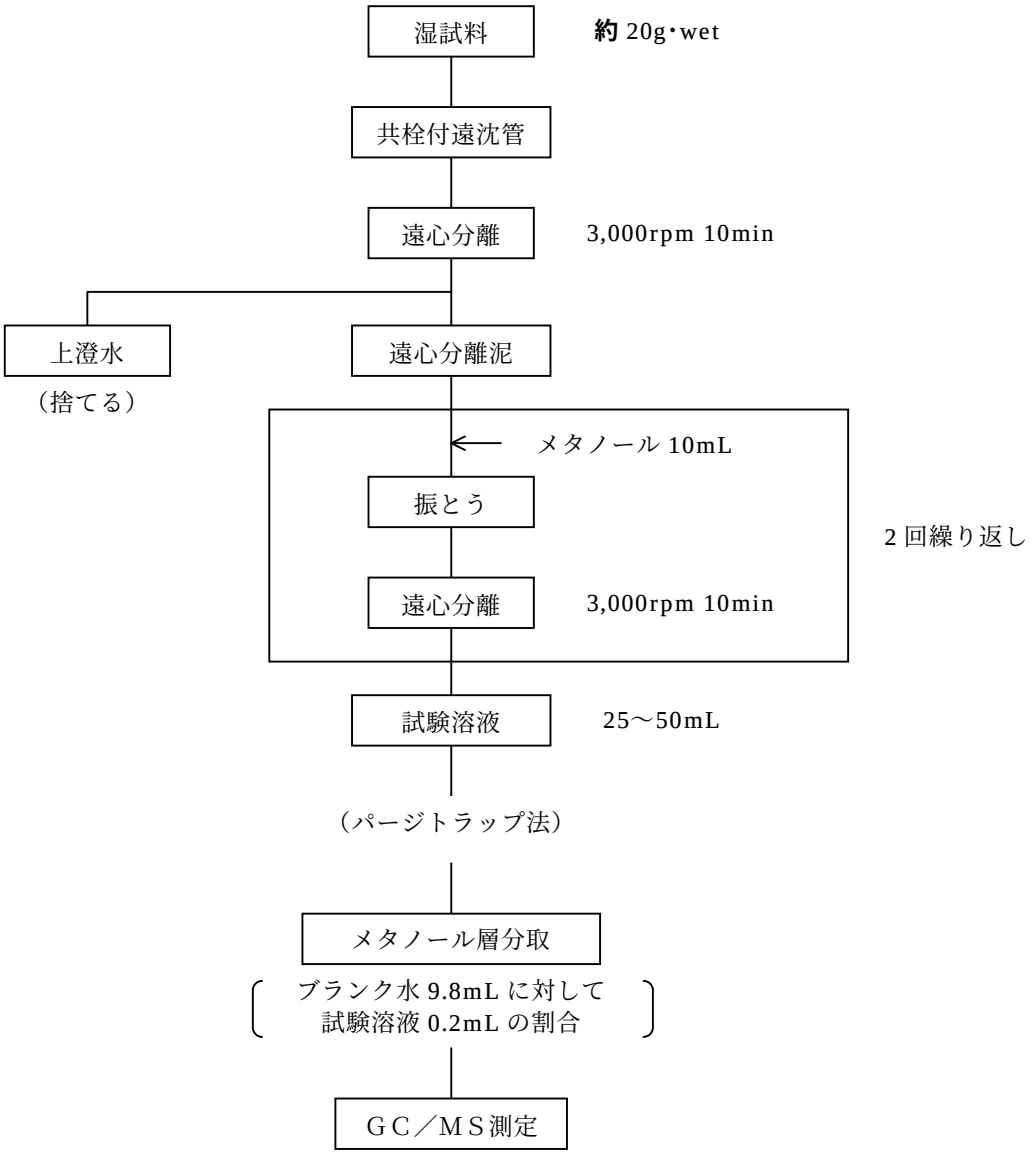
乾燥減量の求め方：試料はふるいを通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、乾燥減量の測定を行う。

備考 1　ここに示す商品は、この分析方法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

表 6.1－1　測定質量数の例

物　質　名	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
ジクロロメタン	84　86		
四塩化炭素	117　119	四塩化炭素-$^{37}Cl_4$	125　127
1,2－ジクロロエタン	62　64	1,2－ジクロロエタン-d_4	66　68
1,1－ジクロロエチレン	96　61		
シス－1,2－ジクロロエチレン	96　61		
1,1,1－トリクロロエタン	97　99		
1,1,2－トリクロロエタン	97　99	1,1,2－トリクロロエタン-d_3	100　102
トリクロロエチレン	130　132		
テトラクロロエチレン	166　164		
1,3－ジクロロプロペン	75　110		
ベンゼン	78　77	ベンゼン-d_6	84　83
クロロホルム	83　85		
トランス－1,2－ジクロロエチレン	96　61		
1,2－ジクロロプロパン	63　76		
p－ジクロロベンゼン	146　148		
トルエン	92　91	トルエン-d_8	100　99
キシレン	106　91		
フルオロベンゼン	96　70		
p－ブロモフルオロベンゼン	174　95		

(6)　分析フローシート


湿試料
約 20g･wet
共栓付遠沈管
遠心分離
3,000rpm 10min
上澄水
（捨てる）
遠心分離泥
メタノール 10mL
振とう
遠心分離
3,000rpm 10min
2 回繰り返し
試験溶液
25～50mL
（パージトラップ法）
メタノール層分取
ブランク水 9.8mL に対して
試験溶液 0.2mL の割合
ＧＣ／ＭＳ測定

6.1.2　ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

(1)　測定方法の概要

底質試料をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、試験溶液とする。バイアルに試験溶液及び塩化ナトリウムを空間が残るようにとり、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をGC/MS に導入して、検出には選択イオン検出法（ＳＩＭ）またはこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンのクロマトグラムを測定して、ＶＯＣの濃度を求める方法である。

(2)　試薬類

a)　**水：**6.1.1(2)a)による。

b)　**塩化ナトリウム：**特級。水 10mL に対して塩化ナトリウム 3g を加えて、空試験を行い、測定に支障のないことを確認しておく。ＶＯＣが含まれている場合には、使用前に約 450℃で 2～6 時間加熱した後、デシケーター中で放冷し、できるだけ早く使用する。

c)　**メタノール：**6.1.1(2)b)による。

d)　**混合標準液(各 1mg/mL)：**6.1.1(2)c)による。

e)　**内標準液(1mg/mL)：**6.1.1(2)e)による。

f)　**内標準液(10μg/mL)：**6.1.1(2)f)による。

g)　**ヘリウム：**6.1.1(2)g)による。

h)　**窒素：**6.1.1(2)h)による。

(3)　器具及び装置

a)　**抽出用器具**

①　**遠沈管：**6.1.1(3)a)①による。

②　**遠心分離器：**6.1.1(3)a)②による。

b)　**ブランク水作成器具**

①　**フラスコ：**6.1.1(3)b)①による。

②　**ガスコンロ**

c)　**標準液作成器具**

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット：**6.1.1(3)c)①による。

d)　**天秤：**6.1.1(3)d)による。

e)　**バイアル：**ガラス製で試料 10～100mL を入れたとき、15～60%の空間が残る、同形で同じ容量のもの。バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの。使用前に、水で洗浄した後、105±2℃で約 3 時間加熱し、デシケーターの中で放冷する。

f)　**バイアル用ゴム栓：**バイアルを密栓できるもの。

g)　**四ふっ化エチレン樹脂フィルム:**厚さ 50μm 程度の四ふっ化エチレン樹脂フィルムまたは同等の性能をもつもので、バイアル用ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの。

h)　**アルミニウムキャップ：**バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの。

i)　**アルミニウムキャップ締め器：**アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの。

j)　**恒温槽：**25～60℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調節でき、30～120 分間の一定時間保持できるもの。

k)　**ガスタイトシリンジ：**容量 20～5,000μL の適当な容量のもので、気密性が高いもの。

l)　**マイクロシリンジ：**1～5μL が採取できるもの。

m)　**ガスクロマトグラフ質量分析計：**パージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法と同じ。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。

①　**試料導入方法：**スプリット方式、スプリットレス方式または全量導入方式による。導入試料

量が多い場合には、スプリット方式がよい。

② **試料導入部温度：**150～250℃

(4)　前処理操作

a) 6.1.1(4)a)～d)の操作を行い試験溶液を調製する。

b) 塩化ナトリウムをバイアルに入れる(1)。バイアルに、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合になるように、水 9.4～94mL 及び試験溶液 0.6～6mL を静かに泡立てないように入れ、内標準溶液を 10mL につき 1μL 添加し、測定溶液とする(2)。直ちに四ふっ化エチレン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓で栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

注(1)　塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が 30%程度となるように加える。

注(2)　または、あらかじめ、全量フラスコに容量の 90%程度の水を入れ、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その 10～100mL を採り、塩化ナトリウムを入れたバイアルに静かに泡立てないように入れる。GC/MS 測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

(5)　測定

a)　GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① **ガスクロマトグラフ(GC)**

6.1.1(5)b)①による。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。

試料導入部温度：　150℃

② **質量分析計**

6.1.1(5)b)②による。

b)　検量線の作成

①　混合標準液(1mg/mL) 0、0.02～10mL を段階的に数個のメスフラスコ 10mL にとり、メタノールを標線まで加える。塩化ナトリウムをバイアルに入れる(7)。バイアルに測定試料と同量の水（水 9.4mL に対してメタノール 0.6mL の割合の割合で含む）を加え、これにこれらの標準液及び内標準溶液 10mL につき 1μL をマイクロシリンジを用いて加え、c)①～③の試験操作を行う。

②　GC/MS への注入量が検量線の中間程度のものを選び、各測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にそれぞれの強度比を求め、一致することを確認する (3)。

③　各ＶＯＣの指示値と内標準物質の指示値との比を求める。各ＶＯＣの量(ng)に対する各ＶＯＣと内標準物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(3)　測定対象物質の強度比が検量線の中間程度の強度比と比較して 90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

c)　試料の測定

①　バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～60℃の範囲で設定した温度に対し±0.5℃に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

②　バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジを用いて気相の一定量（例えば、1,000μL）をとり、直ちに GC/MS に注入し、定量用及び確認用質量数についてイオンクロマトグラムを記録する。

③　あらかじめ記録してあるＶＯＣ及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

④　空試験として試料と同量の水（例えば、10mL）について、①～③の操作を行う。試料について③で得た指示値を補正する。

d)　濃度の算出

得られた対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求める。次に検出量、試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料 1g 当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

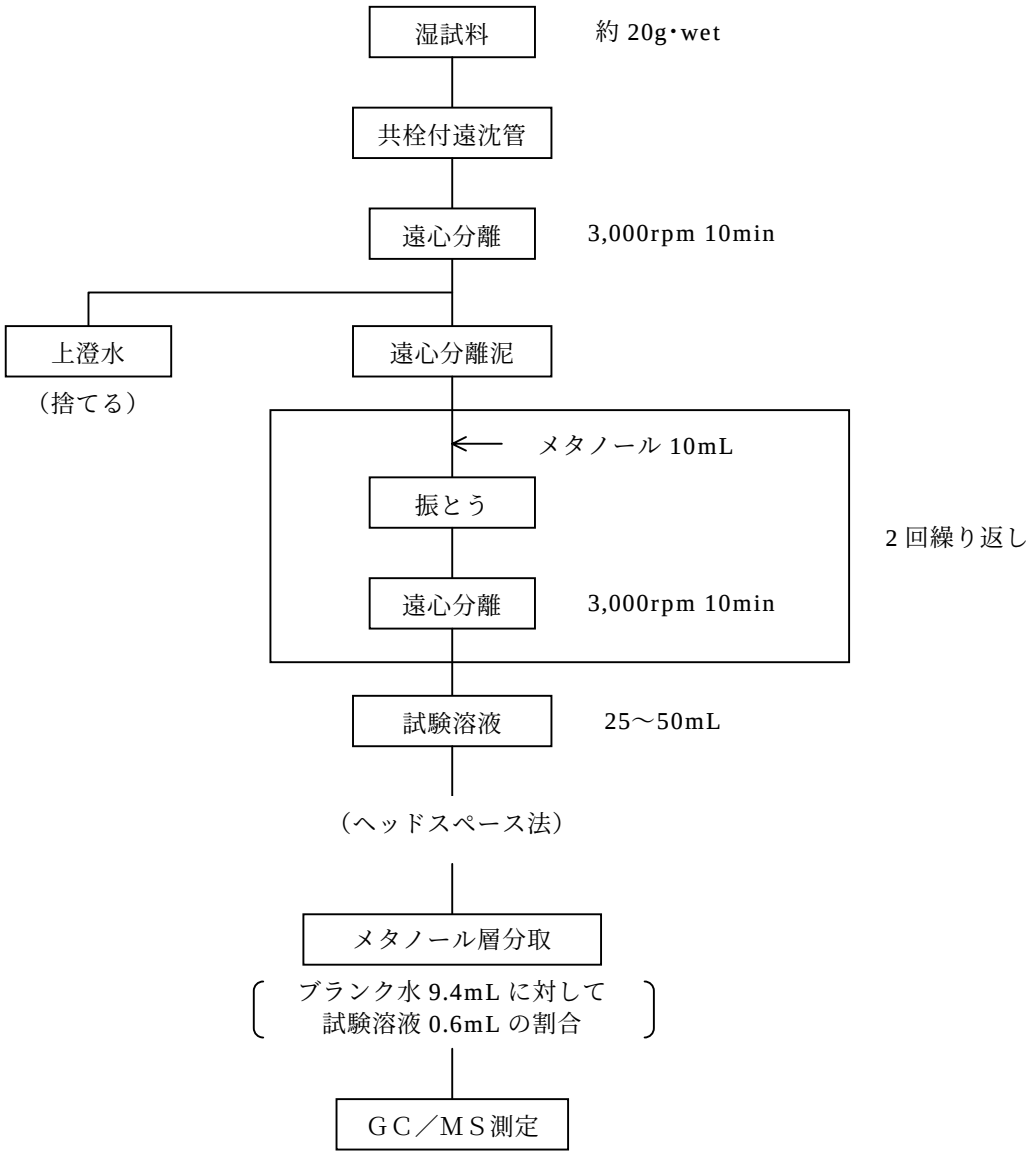
$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{バイアルへの分取量}(mL)} \times \frac{1}{W}$$

ここで、 W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

乾燥減量の求め方：試料はふるいを通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、乾燥減量の測定を行う。

（備考 1）　ここに示す商品は、この分析方法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(6)　分析フローシート


湿試料
約 20g･wet
共栓付遠沈管
遠心分離
3,000rpm 10min
上澄水
（捨てる）
遠心分離泥
メタノール 10mL
振とう
遠心分離
3,000rpm 10min
2 回繰り返し
試験溶液
25～50mL
（ヘッドスペース法）
メタノール層分取
ブランク水 9.4mL に対して
試験溶液 0.6mL の割合
ＧＣ／ＭＳ測定

参考：その他の揮発性有機化合物の測定分析方法について

その他の測定対象物質のモニターイオン：表 6.1－2 のとおりである。

表 6.1－2　測定質量数の例

物　質　名	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
1,2－ジブロモ－3－クロロプロパン	75 157		
スチレン	104 78		
n－ブチルベンゼン	134 91		
エチルベンゼン	91 106	エチルベンゼン-d_{10}	98 116
塩化アリル（アリルクロライド）	76 41 78 39		
塩化エチル（クロロエタン）	64 66	塩化エチル-d_5	69 71
塩化ビニル	62 64	塩化ビニル-d_3	65 67
塩化メチル	50 52	塩化メチル-d_3	53 55
ジシクロペンタジエン	66 132		
シクロペンタン	70 55 42		
1,1-ジクロロエタン	63 65 98 83	1,1-ジクロロエタン-d_3	66 68 101 83
ジブロモクロロメタン	129 127		
臭化メチル	96 94		
1,1,1,2-テトラクロロエタン	131 133 95		
1,1,2,2-テトラクロロエタン	83 85 166 168		
1,2,3-トリクロロプロパン	110 112 39 77		
1,3-ブタジエン	54 53 39	1,3-ブタジエン-d_6	58 42 60
ブロモクロロメタン	49 128 130		
ブロモジクロロメタン	83 85		
1-ブロモプロパン	122 43 124 39		
2-ブロモプロパン	122 43 124 39		
n-ヘキサン	86 57	n-ヘキサン-d_{14}	66 64 100
アクリル酸メチル	55 85	2,3,3-d_3-アクリル酸メチル	58 87
アクリル酸エチル	55 73 99		
アクリル酸ブチル	55 73 85		
イソプレン	53 67 68		
イソプロピルベンゼン（クメン）	105 120		
エピクロロヒドリン	49 57	エピクロロヒドリン-d_5	62
塩化ベンジル	91 126	塩化ベンジル-d_7	98 133
1-オクテン	55 70 83 112		
クロロ酢酸エチル	49 77		
p-クロロトルエン	91 126	$^{13}C_6$-*p*-クロロトルエン	97 132
酢酸ビニル	43 86	$^{13}C_2$-酢酸ビニル	88
酸化プロピレン	57 58	1,2-酸化プロピレン-d_6	64
1,2-ジエチルベンゼン	105 119 134		
1,3-ジエチルベンゼン	105 119 134		
1,4-ジエチルベンゼン	105 119 134		
1,2-ジクロロベンゼン	75 111 146 148	1,2-ジクロロベンゼン- d_4	115 150 152
1,3-ジクロロベンゼン	75 111 146 148	1,3-ジクロロベンゼン- d_4	115 150 152
1,2,3-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,2,3-トリクロロベンゼン- d_3	148 183 185
1,2,4-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,2,4-トリクロロベンゼン- d_3	148 183 185
1,3,5-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,3,5-トリクロロベンゼン- d_3	148 183 185
二硫化炭素	44 76 78		
ヘキサクロロブタジエン	190 224 225 260	$^{13}C_4$-ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	194 229 264
ペンタクロロエタン	117 119 165 167		

6.2　農薬

6.2.1　農薬

本分析方法は、農薬類について記したものである。

ここで、対象農薬は、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目の農薬とする。また、参考に示した農薬も適当なモニターイオンを用いて分析可能である。

人の健康の保護に関する環境基準項目（［チウラム］以外の項目）

シマジン(CAT)、チオベンカルブ

水質の要監視項目（［クロロタロニル(TPN)(1)］、［イソキサチオン(2)］以外の項目）

ジクロルボス(DDVP)、フェノブカルブ(BPMC)、プロピザミド、ダイアジノン、イプロベンホス(IBP)、フェニトロチオン(MEP)、イソプロチオラン、クロルニトロフェン(CNP)、ＥＰＮ

注(1)　この方法でのクロロタロニルの底質の分析は不可能である。

注(2)　溶媒抽出法でのイソキサチオンの底質の分析は不可能である。

(1)　測定方法の概要

底質試料から有機溶媒によって農薬類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**アセトン：**残留農薬試験用。

b)　**ジクロロメタン：**残留農薬試験用。

c)　**ヘキサン：**残留農薬試験用。

d)　**硫酸ナトリウム：**残留農薬試験用。

e)　**塩化ナトリウム:**塩化ナトリウムを250～450℃で2～6時間加熱し、デシケーターで放冷したもの。

f)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)：**4g を水 100mL に溶かしたもの。

g)　**塩酸(1+11)：**塩酸と水を体積比 1:11 の割合で混合したもの。

h)　**窒素ガス：**JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999 vol%以上)

i)　**標準物質：**純度 97%以上の試薬であって測定の妨害となる成分を含有しないもの、または既知濃度に調製した標準液。

j)　**シマジン標準液(0.2mg/mL)：**シマジン標準品 0.020g を全量フラスコ 100mL に採り、アセトンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。）サロゲートを使用することが望ましい。

k)　**チオベンカルブ標準液・ジクロロボス(DDVP)標準液・フェノブカルブ標準液・プロピザミド標準液・ダイアジノン標準液・クロロタロニル標準液・イプロベンホス標準液・フェニトロチオン標準液・イソプロチオラン標準液・イソキサチオン標準液・クロルニトロフェン標準液・ＥＰＮ標準液(各 1mg/mL)：**各標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。）

l)　**混合標準液(各 10μg/mL)：**全量フラスコ 100mL にシマジン標準液（0.2mg/mL）5mL、その他の農薬標準液（各 1mg/mL）1mL を採り、ヘキサンを標線まで加えたもの（同様にアセトンを標線まで加えたものも調製）。使用時調製する。

m)　**内標準溶液(10μg/mL)・サロゲート溶液(10μg/mL)：**アントラセン－d_{10}、フルオランテン－d_{10} の 10μg/mL ヘキサンまたはアセトン溶液を調製する。シマジンの測定でサロゲートを使用する場合は、シマジン-d_{10} を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**共栓付遠沈管：**容量 50mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

b)　**振とう機**

c)　遠心分離器：3,000rpm 遠心分離可能なもの。定温（約 15℃）に保てる機器が望ましい。

d)　固相カラム：オクタデシル基結合型シリカゲル（ODS）、スチレンジビニルベンゼン共重合体（ポリスチレン樹脂）、ポリメタクリレート樹脂、ポリアミド樹脂またはこれと同等の性能を有するものを 0.2～1g を充てんしたものに、ジクロロメタン 5mL、アセトン 5mL 及び水 5mL を順次穏やかに通し、調製したもの。

e)　分液ロート：容量 100mL 及び 200mL のもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

f)　ナス型フラスコ：容量 200mL 及び 500mL の共通すり合せで濃縮装置に接続できるもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

g)　共栓試験管：容量 10～20mL 目盛付きのもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

h)　濃縮器：クデルナダニッシュ濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

i)　マイクロシリンジ：容量 1～10μL のもの。

j)　シリカゲルカートリッジカラム：シリカゲルまたはこれと同等の性能を有するもの 0.5～1g を充てんしたもの。

k)　フロリジルカートリッジカラム：容量 3mL 程度のカラムにクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウムを約 1g 充てんしたもの、または同等品

l)　グラファイトカーボンカートリッジカラム：容量 3mL 程度のカラムに非孔性グラファイトカーボンを 0.2～0.3g 充てんしたもの、または同等品

m)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：純度 99.999%以上の高純度ヘリウム。

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

②　質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

イオン検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

(4).1　抽出操作

湿試料 20g[3]を遠沈管にとり、アセトン 25mL を加え、10 分間振とう抽出し、更に 10 分間超音波抽出を行う。抽出後 3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みのアセトン層を分取する。この操作を 3 回繰り返してアセトン層を合わせる。

本操作の後、溶媒抽出、固相抽出のいずれかの操作を行う。基本的には、回収率が安定している溶媒抽出を推奨する。固相抽出も可能であるが、要監視項目の農薬で、底質の性状により、回収が悪い場合があるので留意する。

a)　溶媒抽出 [4]

①　アセトン抽出液を 5%塩化ナトリウム溶液 400mL を入れた 1L 分液ロートに加え、ジクロロメタ

ン 100mL を加えて、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。

② 放置後、ジクロロメタン層を三角フラスコに 500mL に移す。分液ロートの水層にジクロロメタン 100mL を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、放置後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

③ ジクロロメタン層を硫酸ナトリウム約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5mL に濃縮する。

④ 濃縮液にヘキサン約 50mL を加え、濃縮器を用いて 1mL まで濃縮して前処理液とする。

⑤ 空試験として試料と同量の水を用いて、①～④までの操作を行う。

b) 固相抽出 (5)

① アセトン抽出液を濃縮器を用いて約 10mL まで濃縮し、全量を水 250mL に溶解する。濃縮フラスコまたは管は少量のアセトンで洗い合わせる。水中のアセトン量は 5%を超えないように注意する。

② この試料溶液を調製した固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 5～10mL で通水する。

③ 次に水 10mL を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引または遠心分離等で水分を分離除去する。

④ 固相カラムの上端からアセトン 3mL またはアセトン(20vol%)を含むヘキサン溶液 10mL を緩やかに通し、分析対象農薬を溶出させ、試験管に受ける。

⑤ 溶出液にヘキサン約 5mL を加え､硫酸ナトリウムで脱水後､窒素ガスを緩やかに吹き付けて 1mL とし前処理液とする。

⑥ 空試験として試料と同量の水を用いて、①～⑤までの操作を行う。

(4).2 クリーンアップ

クリーンアップはフロリジルカートリッジカラムを用いた方法による(6)。なお、充てん剤の粒径、ロット等により、測定対象農薬の流出範囲が変わるので、流出範囲を確認するものとする。

a) あらかじめヘキサン 10mL を通したフロリジルカートリッジカラムに 5～10mL の注射筒を装着する。前処理液の全量を注射筒に移し、容器内壁をヘキサン 1mL ずつで 2 回洗浄して合わせ、自然落下させる。注射筒内に前処理液がなくなってから、ヘキサン 10mL を加え、同様に流下させる。この溶出画分は捨てる。

b) 次いで、アセトン(20vol%)を含むヘキサン溶液 10mL で溶出し、試験管に受ける。この溶出液を濃縮器及び窒素ガス吹き付けによって 2mL まで濃縮する。

c) この濃縮液の着色が著しく、不揮発性夾雑物が測定の妨害となるおそれがある場合は、グラファイトカーボン系カートリッジカラム（Envi－Carb、3mL、0.25g など（備考 1））による精製を行う。

d) このカラムは使用直前にアセトン(20vol%)を含むヘキサン溶液 10mL でコンディショニングする。その後、濃縮液を負荷して、アセトン(50vol%)を含むヘキサン溶液 5mL で溶出し、この間の溶出液は全量を試験管に受け、窒素ガスを吹き付けて 1mL まで濃縮する。

e) この濃縮液に内標準溶液(10μg/mL)を 20μL 添加し、1mL 定容し、試験溶液とする。

f) 空試験として、(4).1 a)⑤または(4).1 b)⑥で得たヘキサン濃縮液についても、同様の操作を行う。

注(3) シマジンの場合、マトリックス等の影響で回収率が変動する可能性があるので、サロゲートを用いることが望ましい。

注(4) クロロタロニル、イソキサチオンは回収できない。

注(5) クロロタロニルには、適用できない。

注(6) フロリジルカラムでは、ジクロルボスは溶出されないため、ジクロルボスを分析対象物質とする場合は市販のシリカゲルカートリッジカラムを採用する。

(5) 測定

a) GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

① GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン (7)

内径：0.25mm，長さ：30m，液相膜厚 0.25μm

カラム温度：70℃(2min) →(10℃/min)→200℃→（8℃/min）→220℃(3min)

→（12℃/min）→280℃(7min)

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)

キャリヤーガス：ヘリウム　10psi→(80psi/min)→30 psi(0.5min)→(－80psi/min)

→10 psi→(0.25psi/min)→16 psi(8min)

質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化(E1)法

電子加速電圧：70V

イオン源温度：270℃

検出法：SIM 検出法

② ＭＳに質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

b)　検量線

① 混合標準液（各農薬 10μg/mL）0、0.1～1mL をメスフラスコ 10mL に段階的にとり、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。0.1～1μg/mL 程度の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製する。この標準濃度系列には内標準溶液を添加しておく。

② ①で調製した標準濃度系列の 1～2μL を GC/MS に注入し、c)の操作を行って、測定対象物質の測定質量数のクロマトグラムを記録する。

③ ②で測定した検量線用標準濃度系列の測定対象物質毎に定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。

④ 標準濃度系列毎に測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を求め、③で求めた測定対象物質の面積比と一致することを確認する。

⑤ 測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求め、それらのピーク面積比と注入した標準溶液中の測定対象物質の質量から検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 測定対象物質のモニターイオン(表 6.2.1－1 に示す質量数)を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

② 試験溶液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③ ①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上のモニターイオンのピーク面積比を計算する。

④ 測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める。

⑤ 空試験溶液について①～④の操作を行う。試料について④で得たピーク面積を補正する。

表 6.2.1－1　測定質量数の例

物質名	測定質量数
シマジン	201,186,173
チオベンカルブ	100,72,125
ジクロルボス	109,185,79,145,220
フェノブカルブ	121,150,91,77,103
プロピザミド	173,145,109,255
ダイアジノン	137,179,152,304,199
（クロロタロニル）	264
イプロベンホス	91,204,246,288,123
フェニトロチオン	125,277,109,260,79
イソプロチオラン	118,162,189,204,290
イソキサチオン	105,177,77,313,130
クロルニトロフェン	317,287,236,173
ＥＰＮ	157,169,185,141,323
アントラセン－d_{10}	188
フルオランテン－d_{10}	212
シマジン－d_{10}	211、196、183

d)　定量及び計算

得られた対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求める。次に検出量、試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料 1g 当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$試料濃度(\mu g/kg)=検出量(ng)\times\frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)}\times\frac{1}{W}\times 1000$$

ここで、 W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(7)　DB－5、DB－1、DB－17、SPB－1、SPB－5、SPB－17、NB－1、NB－17、BP－1、BP－17、CP－SIL－5、CBP－1、CBP－17、CBJ－1、CBJ－17 及び Ultra－1 等の名称で市販されている（備考 1)。

（備考 1）　ここに示す商品は、この分析方法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考：追加の農薬測定分析方法

本法は、外因性内分泌撹乱化学物質と疑われているトリアジン系除草剤のアトラジン、メトリブジン、N－メチルカルバメート系殺虫剤のカルバリル、酸アミド系除草剤のアラクロール、有機リン系殺虫剤のエチルパラチオン、マラチオン、ジフェニルエーテル系除草剤のニトロフェン、ジニトロフェノール系除草剤のトリフルラリン、ピレスロイド系殺虫剤のシペルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ペルメトリン、ビンクロゾリンの各農薬の測定にも適用できる。

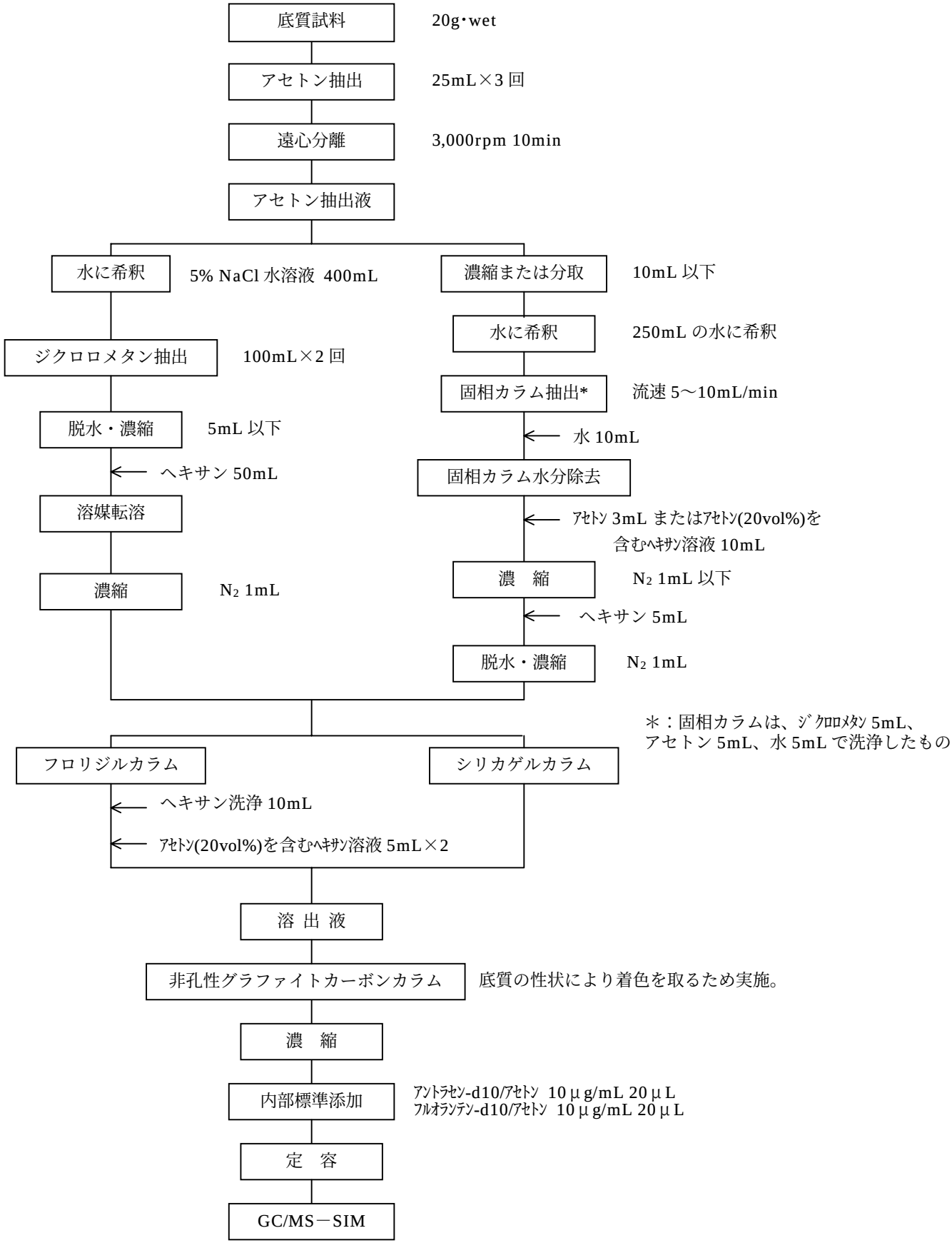
測定対象物質のモニターイオンは表 6.2.1－2 のとおりである。

表 6.2.1－2　測定対象物質のモニターイオン(8)

測定対象物質	最多同位体分子量	モニターイオン（M/Z）	参照内標準物質
内標準物質			
IS－1 フェナンスレン－d_{10}	188	188	－
IS－2 フルオランテン－d_{10}	212	212	－
IS－3 クリセン－d_{12}	240	240	－
IS－4 ペリレン－d_{12}	264	264	－
測定対象農薬 （　）内のモニターイオンは確認用			
アトラジン	215	200 (215)	IS－1
アラクロール	269	160 (188)	IS－1
シマジン	201	201 (186)	IS－1
エチルパラチオン	291	109 (291)	IS－2
カルバリル	201	144 (115)	IS－2
マラチオン	330	173 (127)	IS－2
ニトロフェン	283	283 (202)	IS－3
トリフルラリン	335	306 (335)	IS－1
メトリブジン	214	198 (144)	IS－1
シペルメトリン（4 成分）	415	163 (181)	IS－4
エスフェンバレレート	419	125 (167)	IS－4
フェンバレレート（2 成分）	419	125 (167)	IS－4
ペルメトリン（2 成分）	390	183 (163)	IS－4
ビンクロゾリン	285	198 (212)	IS－1

注(8)　一例として、参照する内標準物質はメチルポリシロキサン系のカラムによるものを挙げた。

(6) 分析フローシート


底質試料
20g･wet
アセトン抽出
25mL×3 回
遠心分離
3,000rpm 10min
アセトン抽出液
水に希釈
5% NaCl 水溶液 400mL
ジクロロメタン抽出
100mL×2 回
脱水・濃縮
5mL 以下
ヘキサン 50mL
溶媒転溶
濃縮
N2 1mL
濃縮または分取
10mL 以下
水に希釈
250mL の水に希釈
固相カラム抽出*
流速 5～10mL/min
水 10mL
固相カラム水分除去
ｱｾﾄﾝ 3mL またはｱｾﾄﾝ(20vol%)を
含むﾍｷｻﾝ溶液 10mL
濃　縮
N2 1mL 以下
ヘキサン 5mL
脱水・濃縮
N2 1mL
＊：固相カラムは、ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ 5mL、
アセトン 5mL、水 5mL で洗浄したもの
フロリジルカラム
シリカゲルカラム
ヘキサン洗浄 10mL
ｱｾﾄﾝ(20vol%)を含むﾍｷｻﾝ溶液 5mL×2
溶 出 液
非孔性グラファイトカーボンカラム
底質の性状により着色を取るため実施。
濃　縮
内部標準添加
ｱﾝﾄﾗｾﾝ-d10/ｱｾﾄﾝ 10μg/mL 20μL
ﾌﾙｵﾗﾝﾃﾝ-d10/ｱｾﾄﾝ 10μg/mL 20μL
定　容
GC/MS－SIM

6.2.2　有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン

本分析方法は、有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレンについて記したものである。

α－HCH、β－HCH、γ－HCH（リンデン）、δ－HCH、p,p'－DDT、p,p'－DDE、p,p'－DDD、メトキシクロル、ケルセン（ディコホル）、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、エンドサルファンⅠ、エンドサルファンⅡ、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、trans－クロルデン、cis－クロルデン、オキシクロルデン、trans－ノナクロル、cis－ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン（HCB）、オクタクロロスチレン、ポリ臭化ビフェニル（PBB）、ベンゾ[a]ピレン(B[a]P)

(1)　測定方法の概要

試料は、アセトンで抽出後、食塩水を加えてヘキサンで抽出する。ヘキサン層を脱水、濃縮後、カラムクロマトグラフ操作でクリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**蒸留水をヘキサンで 2 回洗浄したもの。

b)　**アセトン：**残留農薬試験用。

c)　**ヘキサン：**残留農薬試験用。

d)　**硫酸ナトリウム：**残留農薬試験用。

e)　**塩化ナトリウム：**塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの。

f)　**5%塩化ナトリウム水溶液：**5%塩化ナトリウム水溶液をヘキサンで 2 回洗浄したもの。

g)　**フロリジル：**残留農薬分析用（60/100 メッシュ）を 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後 2 日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、フロリジルは、ロット毎に活性が異なるので、ロッド毎に溶出パターンを確認する。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。

h)　**5%含水シリカゲル：**カラムクロマトグラフ用シリカゲル（和光純薬社製ワコーゲル C－200）を 130℃で 15 時間加熱活性化した後、95g を 300mL の褐色共栓（透明摺）付き三角フラスコにはかり取り、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを撹拌しながら、全量ピペットを用いて精製水 5mL を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で 30 分間振とうした後、デシケーター（乾燥剤：シリカゲル）中に密栓して 15 時間以上保存したものを使用する。

i)　**還元銅：**有機元素分析用還元銅（60～80 メッシュ）。使用直前に使用する溶媒で洗浄する。ヘキサン中で保存する。

j)　**ヘリウムガス：**高純度ヘリウム（純度 99.999vol%以上）

k)　**窒素ガス：**JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999vol%以上)

l)　**有機塩素農薬標準液(1mg/mL)：**全ての標準液は、暗所－20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

HCH（α、β、γ、δ体）標準品、p,p'－DDT 標準品、p,p'－DDE 標準品、p,p'－DDD 標準品、メトキシクロル標準品、ケルセン（ディコホル）標準品、アルドリン標準品、ディルドリン標準品、エンドリン標準品、エンドサルファン標準品、ヘプタクロル標準品、ヘプタクロルエポキシド標準品、クロルデン標準品、ノナクロル標準品、ヘキサクロロベンゼン（HCB）標準品及びオクタクロロスチレン標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの。

m)　**混合標準液(各農薬 10μg/mL)：**全量フラスコ 100mL に各有機塩素農薬標準液(1mg/mL) 1mL

を採り、ヘキサンを標線まで加えたもの。同様にアセトンを標線まで加えたものも調製する。

n)　内標準物質(10μg/mL)：フェナンスレン－d_{10}、フルオランテン－d_{10}、p－ターフェニル－d_{14}の 10μg/mL アセトン溶液を調製する。

o)　サロゲート溶液(10μg/mL)：p,p'－DDT－$^{13}C_{12}$ 、HCB－$^{13}C_6$の 10μg/mL アセトン溶液を調製する (1)。

p)　PBB 標準液の調製

表 6.2.2－1 に PBB 対象物質を示す。ポリ臭化ビフェニルは、表 6.2.2－1 に示す臭化ビフェニル、二臭化ビフェニル、三臭化ビフェニル、四臭化ビフェニル、五臭化ビフェニル、六臭化ビフェニル及び十臭化ビフェニルを対象とする。市販の標準物質の容量が少ないので、適宜 10μg/mL の標準液を調製する。

表 6.2.2－1　対象物質（PBB）

	化合物
1 臭化物	2－Bromobiphenyl
	3－Bromobiphenyl
	4－Bromobiphenyl
2 臭化物	2,2'－Dibromobiphenyl
	2,4－Dibromobiphenyl
	2,5－Dibromobiphenyl
	2,6－Dibromobiphenyl
	4,4'－Dibromobiphenyl
3 臭化物	2,2',5－Tribromobiphenyl
	2,3',5－Tribromobiphenyl
	2,4',5－Tribromobiphenyl
	2,4,6－Tribromobiphenyl
4 臭化物	2,2',4,5'－Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,5'－Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,6'－Tetrabromobiphenyl
	3,3',4,4'－Tetrabromobiphenyl
	3,3',5,5'－Tetrabromobiphenyl
5 臭化物	2,2',4,5',6－Pentabromobiphenyl
6 臭化物	2,2',4,4',5,5'－Hexabromobiphenyl
	2,2',4,4',6,6'－Hexabromobiphenyl
	3,3',4,4',5,5'－Hexabromobiphenyl
10 臭化物	Decabromobiphenyl

注(1)　ヘキサンに溶解しにくい内標準物質は、少量のベンゼンに溶解後、ヘキサンで希釈して定容とする。

(3)　器具及び装置

a)　共栓付遠心管：容量 50mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

b)　振とう機

c)　超音波照射器：超音波洗浄機でもよい。

d)　遠心分離器：3,000rpm 遠心分離可能なもの。

e) **分液ロート：**容量 1L のもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
f) **ナス型フラスコ：**容量 200mL 及び 500mL の共通すり合せで濃縮装置に接続できるもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
g) **共栓試験管：**容量 10～20mL 目盛付きのもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
h) **濃縮器：**クデルナダニッシュ(ＫＤ)濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
i) **マイクロシリンジ：**容量 1～10μL のもの。
j) **フロリジルカラム：**テフロンコック付きの長さ 30 cm、内径 15 mm のガラスカラムにフロリジル 10 g をヘキサンを用いて湿式充填し､上部に硫酸ナトリウムを 2 cm 積層したもの｡使用前に、ヘキサン 100mL で洗浄する。
k) **シリカゲルカラム：**テフロンコック付きの長さ 30cm、内径 10mm のガラスカラムに５％含水シリカゲル 5g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 40mL で洗浄する。なお、市販の大容量シリカゲルカートリッジを使用してもよい。
l) **活性炭カラム：**テフロンコック付きの長さ 30cm、内径 10mm のガラスカラムに 2.5%活性炭含有硫酸ナトリウム 10g をアセトン（30vol%）を含むヘキサン溶液で湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、アセトン（30vol%）を含むヘキサン溶液 30mL で洗浄する。
m) **ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）**
① **ガスクロマトグラフ**
試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。
カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。
キャリヤーガス：純度 99.999%以上の高純度ヘリウム。
カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。
② **質量分析計**
イオン化法：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）
イオン検出方式：選択イオン検出法(ＳＩＭ)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。
イオン源温度：機器の最適条件にする。
電子加速電圧：70V

(4) 前処理操作
a) **抽出操作**
① 湿試料 20g を 100mL 共栓付遠沈管にとり、サロゲート物質(10ng～100ng)を添加し十分混合して 1 時間放置後、アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。
② 更に、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みを回収する。
③ この抽出分離操作を計 3 回行い､抽出液を合わせて 5%塩化ナトリウム溶液 500mL を入れた 1L 分液ロートに加える。
④ これにヘキサン 50mL を加え 5 分間振とう抽出する。
⑤ この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエ

バポレーター（または KD 濃縮装置）で 5mL まで濃縮して前処理液とする。

b)　クリーンアップ

①　前処理液をフロリジルカラム(2)に負荷し、事前に「フロリジルの溶出パターンの確認 (3)」で求めていた量のヘキサン(Fr.1) (4)、エチルエーテル（4vol%）を含むヘキサン溶液 100mL(Fr. 2)、エチルエーテル（15vol%）を含むヘキサン溶液 150mL(Fr.3)を毎分 5mL の流速で順次流して対象物質を溶出する。

②　次に、Fr.1 に還元銅 5～10g を加え、1 分間激しくかき混ぜて、硫酸ナトリウム 10g を充填したガラスカラム（内径 10mm、長さ 300mm）に通してろ過する。

③　各分画は、ロータリーエバポレーター（または KD 濃縮装置）により数 mL とし、内標準を添加(100～1,000ng)して窒素気流（または、マイクロスニーダーカラム濃縮）で 1mL まで濃縮し試験溶液とする (5)。

c)　空試験液の調製

試料を用いずに(4) a) 抽出操作及び(4) b)クリーンアップに従って操作を行い、得られた試験溶液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(2)　シリカゲルカラムクロマトグラフ操作でクリーンアップしても良い。フロリジルカラムと同様に溶出パターンを確認しておく。前処理液を 5%含水シリカゲル（5g）に負荷し、ヘキサン(Fr. 1)、5%アセトン－ヘキサン(Fr. 2)、30%アセトン－ヘキサン(Fr. 3)を順次流して対象物質を溶出する。底質の 30%アセトン－ヘキサンフラクションには、大量の色素等が溶出するため、Fr.3 は濃縮後、活性炭カラムクリーンアップが必要である。

注(3)　フロリジルの溶出パターンの確認法

分析試料と類似の試料を用いてカラムクリーンアップまでの前処理を行って得た濃縮液（5mL）に p,p'－DDE、p,p'－DDT、ヘプタクロルエポキシド、ディルドリン及びポリ臭化ビフェニルの各異性体の混合標準液（2μg、ヘキサン溶液）を添加する。これをフロリジルカラムに負荷し、最初にヘキサンを毎分 5mL の流速で流して、その溶出液を 20mL ずつ分取して、GC/MS で測定して p,p'－DDE が溶出し終わり、p,p'－DDT が溶出してこないヘキサン量を求める。p,p'－DDE の溶出終了後、溶離液をエチルエーテル（4vol%）を含むヘキサン溶液に替えて 100mL 流して p,p'－DDT とヘプタクロルエポキシドが溶出し、更に溶離液をエチルエーテル（15vol%）を含むヘキサン溶液に替えて、その 150mL でディルドリンが溶出することを確認する。なお、市販のカートリッジを用いる場合も同様に溶出パターンを確認する。

注(4)　フロリジル（シリカゲル）カラムクロマトグラフィーのヘキサン分画(Fr. 1)には、分子状硫黄が溶出してくる。

注(5)　各分画を合わせても妨害を受けずに分析できる場合は、合わせて測定してもよい。その場合、最初からエチルエーテル（15vol%）を含むヘキサン溶液 150mL を流して溶出できる。また、内標準物質は合わせた試料に添加する。

(5)　試験操作

a)　GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

①　GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

［ガスクマトグラフ(GC)］

・有機塩素系農薬

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン (6)

内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：50℃(1min)→(10℃/min)→280℃(5min)
注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式(60sec), 1μL 注入
キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

・ポリ臭化ビフェニル
使用カラム：100%メチルポリシロキサン (7)
内径 0.25mm、長さ 15m、液相膜厚 0.10μm
カラム温度：50℃(1min)→(10℃/min)→300℃(十臭化ビフェニルが流出するまで)
注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1μL 注入
キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

［質量分析計(MS)］
イオン化法：電子衝撃イオン化(E1)法
イオン化電圧：70V
イオン源温度：220℃
検出法：SIM 検出法

② ＭＳに質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

b) 検量線

① 混合標準原液 0、0.05～1mL をメスフラスコ 10mL に段階的にとり、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。0.05～1μg/mL 程度の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製する。この標準濃度系列には内標準液を添加しておく。

② ①で調製した標準濃度系列の 1～2μL を GC/MS に注入し、c)の操作を行って、測定対象物質の測定質量数のクロマトグラムを記録する。

③ ②で測定した検量線用標準濃度系列の測定対象物質毎に定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。

④ 標準濃度系列毎に測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を求め、③で求めた測定対象物質の面積比と一致することを確認する。

⑤ 測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求め、それらのピーク面積比と注入した標準液中の測定対象物質の質量から検量線を作成する。

c) 試料の測定

① 測定対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数(表 6.2.2－2、表 6.2.2－3 及び表 6.2.2－4 に示す質量数 (8))を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

② (4) b)の試験溶液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③ ①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

④ 測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める。

注(6) DB－5、SPB－5、CP－SIL－5 及び Ultra－2 等の名称で市販されている（備考 1)。

注(7) DB－1、SPB－1、NB－1、BP－1、CBP－1、CBJ－1 及び Ultra－1 等の名称で市販されている（備考 1)。

注(8) 定量用質量数が妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認用質量数を用いて定量を行う。

表 6.2.2－2　対象物質の測定質量数及び保持指標(9)

No.	物質名	CAS Registry Number	PTRI*	測定質量数		
				定量用	確認用	確認用
1	α－ﾍｷｻｸﾛﾛｼｸﾛﾍｷｻﾝ（ＨＣＨ）	319－84－6	1700	180.9	218.9	182.9
2	β－ＨＣＨ	319－85－7	1748	180.9	218.9	182.9
3	γ－ＨＣＨ（リンデン）	58－89－9	1767	180.9	218.9	182.9
4	δ－ＨＣＨ	319－86－8	1822	180.9	218.9	182.9
5	p,p'－DDT	50－29－3	2361	235.0	237.0	165.1
6	p,p'－DDE	72－55－9	2185	246.0	317.9	316.9
7	p,p'－DDD	72－54－8	2275	235.0	237.0	165.1
8	メトキシクロル	72－43－5	2487	227.1	228.1	－
9	ケルセン（ディコホル）	115－32－2	2473	139.0	250.0	111.0
１０	アルドリン	309－00－2	1983	262.9	264.9	66.0
１１	ディルドリン	60－57－1	2200	79.0	262.9	276.8
１２	エンドリン	72－20－8	2245	262.9	81.0	264.9
１３	エンドサルファンⅠ	959－98－8	2142	195.0	240.9	338.9
１４	エンドサルファンⅡ	33213－65－9	2270	195.0	240.9	338.9
１５	ヘプタクロル	76－44－8	1910	271.8	100.0	273.8
１６	ヘプタクロルエポキシド	1024－57－3	2064	352.8	354.8	81.0
１７	trans－クロルデン	5103－74－2	2113	374.8	372.8	236.8
１８	cis－クロルデン	5103－71－9	2140	374.8	372.8	236.8
１９	オキシクロルデン	27304－13－8	－	115.0	386.8	236.8
２０	trans－ノナクロル	39765－80－5	2146	408.8	406.8	410.8
２１	cis－ノナクロル	5103－73－1	2302	408.8	406.8	410.8
２２	ヘキサクロロベンゼン（ＨＣＢ）	118－74－1	1705	283.8	285.8	248.8
２３	オクタクロロスチレン	29082－74－4	－	379.7	377.7	381.7

*：**PTRI, Programmed Temperature Retention Index**

注(9)　PTRI は、n－アルカンを基準物質とし、液相として 5%フェニルメチルポリシロキサンを用いた時の値である。

表 6.2.2－3　ポリ臭化ビフェニルの測定質量数

対象物質	定量用質量数	確認用質量数
臭化ビフェニル	234.0	152.1,232.0
二臭化ビフェニル	311.9	309.9,313.9
三臭化ビフェニル	389.8	391.8,230.0
四臭化ビフェニル	469.7	467.7,471.7
五臭化ビフェニル	547.6	549.6,387.8
六臭化ビフェニル	627.5	625.5,629.5
十臭化ビフェニル	623.5	621.5,625.5

表 6.2.2－4　サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数

No.	物質名	測定質量数		
		定量用	確認用	確認用
1	p,p'－DDT－$^{13}C_{12}$	247.0	249.0	177.1
2	HCB－$^{13}C_6$	289.8	291.8	283.8
3	フェナンソレン－d_{10}	188.1		
4	フルオランテン－d_{10}	212.1		
5	p－ターフェニル－d_{14}	244.2		

d)　同定、定量及び計算

対象物質（サロゲート物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

①　同定

対象物質（サロゲート物質）の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数のピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。

②　定量及び計算

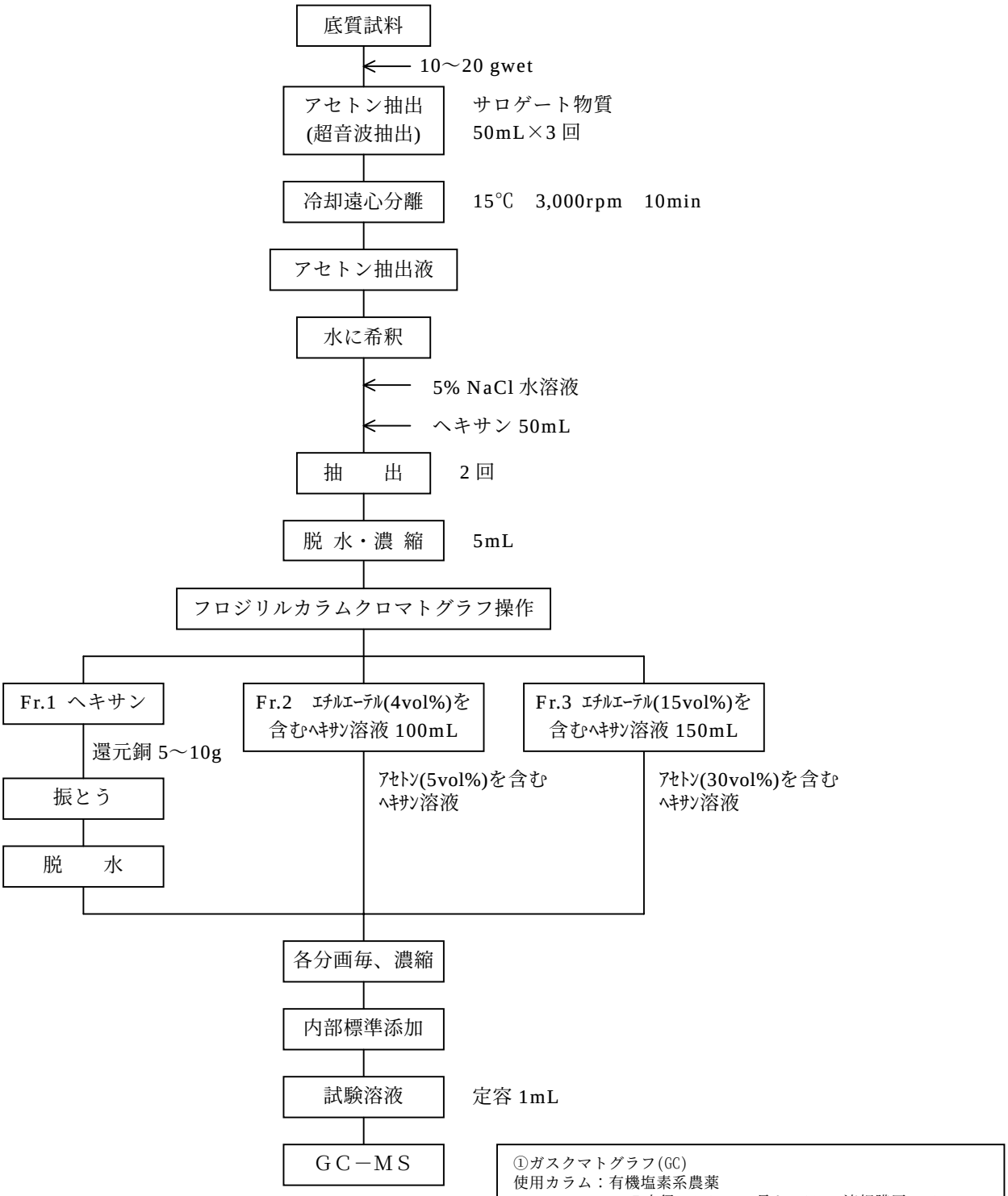
・検量線法

検量線法を用いる場合は、得られた各対象物質と内標準とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量及び分取量などから試料中の対象物質（サロゲート物質）の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6) 分析フローシート



①ガスクマトグラフ(GC)
使用カラム：有機塩素系農薬
DB-５内径：0.25mm，長さ：30m，液相膜厚 0.25μm
ＰＢＢ
DB-１内径：0.25mm，長さ：15m，液相膜厚 0.25μm
カラム温度：有機塩素系農薬
50℃(1min)→(10℃/min)→280℃(5min)
ＰＢＢ
50℃(1min)→(10℃/min)→300℃(5min)
注入口温度： 250℃
試料導入法：スプリットレス方式(60sec)
キャリアーガス　：ヘリウム 、平均線速度：40cm/秒
②質量分析計(MS)
イオン化法　　：電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧　：70V
イオン源温度　：220℃
検出法　　：SIM 検出法

6.3　界面活性剤

6.3.1　陰イオン界面活性剤

6.3.1.1　メチレンブルー吸光光度法

(1)　測定方法の概要

底質試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次にメタノールを揮散させた後、残留物を水に溶かし、メチレンブルーを加え、クロロホルムに可溶な錯体を抽出し、その吸光度を測定することにより定量する。ドデシル硫酸ナトリウムとして表す。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b)　**メタノール：**JIS K 8891 に規定するもの。

c)　**フェノールフタレイン指示薬(5g/L)**

d)　**水酸化ナトリウム(10g/L)：**JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 1g を水に溶かして 100mL とする。

e)　**硫酸(7+993)：**JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

f)　**クロロホルム：**JIS K 8322 に規定するもの。

g)　**メチレンブルー溶液：**メチレンブルー0.1g を水 100mL に溶かす。この溶液 30mL を全量フラスコ 1L にとり、水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。

h)　**リン酸二水素ナトリウム溶液（洗浄用）：**全量フラスコ 1L に水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。

i)　**陰イオン界面活性剤標準液(0.001g $NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$ /mL)：**ドデシル硫酸ナトリウム（純度及び平均分子量の分かった市販品を用いる）をその 100%に対して 1.00g をとり、水に溶かして全量フラスコ 1,000mL に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液は、冷暗所に保存する。

j)　**陰イオン界面活性剤標準液(10μg $NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$ /mL)：**陰イオン界面活性剤標準液 (0.001g $NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$/mL) 10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置(1)

a)　**蒸発皿**

b)　**還流冷却管**

c)　**遠心分離機、遠心沈殿管**

d)　**水浴**

e)　**分液ロート**

f)　**三角フラスコ**

g)　**ビーカー**

h)　**ガラス製ろ過管：**例えば、15cm 程度のカラムクロマト管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

i)　**分光光度計**

注(1)　この試験に使用するガラス器具類は、硝酸(1+9)で洗ったものを、分液ロートについては水 100mL を入れ、クロロホルム 10mL、メチレンブルー溶液 25mL を加え 30 秒間振り混ぜた後、静置し、クロロホルム層が着色しないことを確かめ使用する。

(4)　前処理操作

(4).1　加熱還流法

a)　湿試料 20g をはかり取り、これを少量の水を用いて蒸発皿 100mL に洗い入れて、水浴上で蒸発乾固する。

b)　残留物にメタノール約 30mL を加え、水浴上で温めながら、ガラス製へらを用いて残留物を良くかき落とした後、三角フラスコ 300mL に移す。

c)　蒸発皿はメタノール約 10mL を用いてよく洗い、洗液も三角フラスコ 300mL に合わせる。この操作を３回繰り返す。

d)　三角フラスコ 300mL に還流冷却管をとりつけて､水浴上で約 30 分間の加熱還流を行った後、全量を遠心沈殿管に移し、遠心分離を行い、上澄液をビーカー約 200mL に移す。

e)　遠心沈殿管の残留物は、メタノール約 60mL を用いて先の三角フラスコに戻し、再び加熱還流を行う。

f)　全量を遠心沈殿管に移し、遠心分離を行い、上澄液を先のビーカー約 200mL に合わせる。沈殿物の残留物に少量のメタノールを混和した後、遠心分離を行い、その上澄液もビーカーに合わせる。

g)　このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 30mL を加え水浴上で約 30 分間加熱溶解する。

h)　これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で２回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせる。これを前処理液とする。

i)　空試験として試料と同量の水を用いて、a)～h)までの操作を行う。

(4).2　振とう抽出法

a)　試料 20g[(2)]を 100mL の遠沈管に採取し、メタノール 40mL を加えた後、振とう機で約 10 分間振とう抽出する。

b)　遠沈管を遠心分離器にかけ、3,000rpm で 5 分間遠心分離し、メタノール層を 200mL の分液ロートに移し替える。

c)　遠沈管にメタノール 40mL を新たに加え、振とう・抽出を 1 回繰り返し、遠心分離後メタノール層を、先の分液ロートに合わせる。

d)　分液ロートにヘキサン 30mL を加え振とうし、ヘキサン層は捨てる。この操作を更に 1 回繰り返し[(3)]、200mL ビーカーに移す。

e)　このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 70mL 加えて、振とうし、ガラス繊維ろ紙 GF/F でろ過する[(4)]。

f)　ろ紙をメタノール（50vol%）を含む水溶液 5mL で 2 回洗浄し、洗液を合わせる。

g)　これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で２回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせる。これを前処理液とする。

h)　空試験として試料と同量の水を用いて、a)～g)までの操作を行う。

注(2)　遠心分離により間隙水を必ず除去する。

注(3)　メタノール層をヘキサンで洗浄し、中性成分を除去する。なお、メタノール層に水を添加した後、ヘキサン洗浄すると回収率が若干低下する。

注(4)　水 70mL を添加すると、水に不溶性の成分が生成するためろ過を行う。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：650nm 付近

b)　検量線

陰イオン界面活性剤標準液（10μg/mL）1～14mL を段階的に分液ロートにとり、水を加えて100mL とし、以下(5)c)①～⑩の操作を行って、陰イオン界面活性剤の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理液の適量を分液ロート A にとり、水を加え 100mL とする。

②　フェノールフタレイン指示薬(5g/L)を 3 滴加え､水酸化ナトリウム溶液(10g/L)を滴下して、試験溶液の色を桃色とし、次に桃色が消えるまで硫酸(7+993)を少しずつ加える。

③　クロロホルム 10mL とメチレンブルー溶液 25mL を加え、約 1 分間振り混ぜる。

④　2～3 分静置後、クロロホルム層を分離する(5)。

⑤　クロロホルム層を、分液ロートＢに移す。

⑥　分液ロートＡに新しくクロロホルム 10mL を加え振り混ぜ抽出を 2 回繰り返す。

⑦　クロロホルム層は、分液ロートＢにすべて合わせる。

⑧　分液ロートＢにリン酸二水素ナトリウム溶液 50mL を加え 30 秒間振り混ぜ、静置し、クロロホルム層を分離する。

⑨　クロロホルム層を、クロロホルムでよく湿したガラスろ過管を通して、比色管 50mL に入れる。分液ロートＢをクロロホルム 5mL で 2 回以上洗浄し、先のガラスろ過管を通し、比色管に合わせる。

⑩　クロホルムを加え全量を 50mL とする。この一部を吸収セルにとり、クロロホルムを対照液として、波長 650nm 付近で吸光度を測定を行う。

⑪　空試験として、(4).1 i)又は(4).2 h)の溶液を用い、分液ロートに入れ、①～⑩の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中の陰イオン界面活性剤の量(μg)を求め, 試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料当たりの陰イオン界面活性剤の濃度(mg/kg)を算出する。

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(μg)} \times \frac{100}{v} \times \frac{1}{W(g)}$$

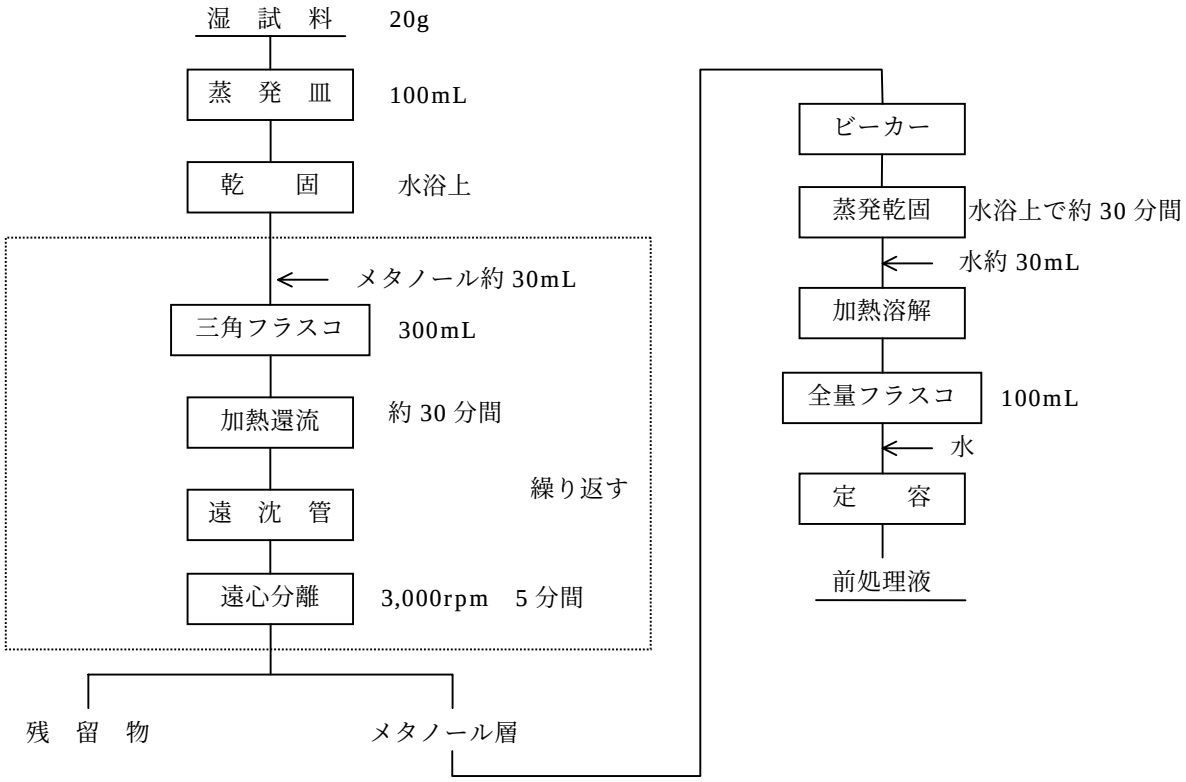
ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

v ：試験溶液の適量(mL)

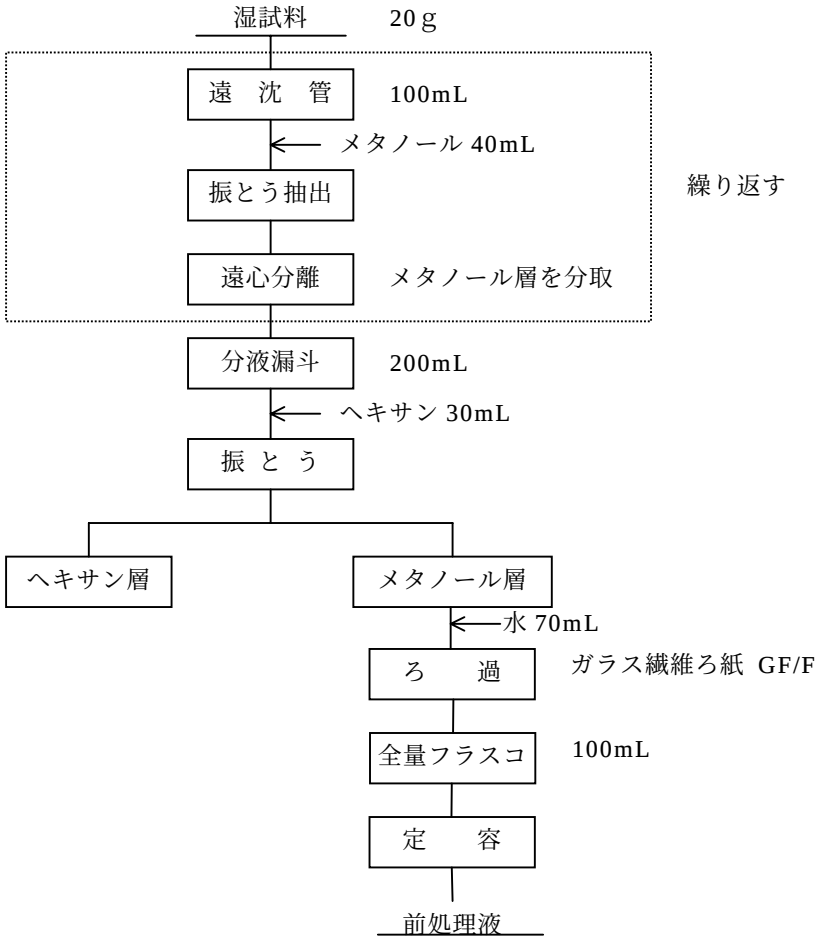
注(5)　クロロホルムがエマルジョン状態になったまま分離しない場合は､温水中で温め分離する。

(6)　分析フローシート

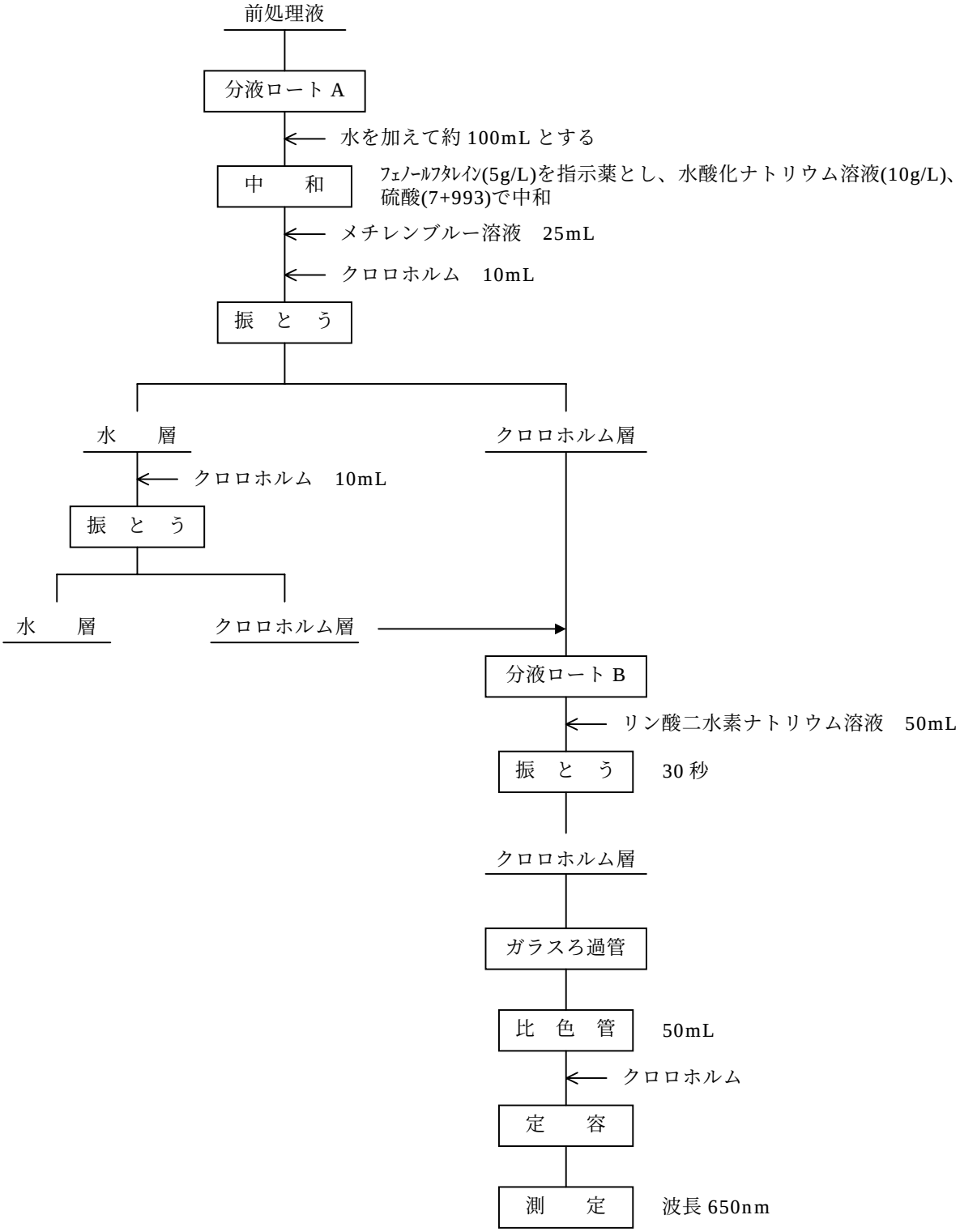
a)　加熱還流法



b)　振とう抽出



c)　測定


前処理液
分液ロート A
水を加えて約 100mL とする
中　和
ﾌｪﾉｰﾙﾌﾀﾚｲﾝ(5g/L)を指示薬とし、水酸化ナトリウム溶液(10g/L)、硫酸(7+993)で中和
メチレンブルー溶液　25mL
クロロホルム　10mL
振　と　う
水　層
クロロホルム層
クロロホルム　10mL
振　と　う
水　層
クロロホルム層
分液ロート B
リン酸二水素ナトリウム溶液　50mL
振　と　う
30 秒
クロロホルム層
ガラスろ過管
比　色　管
50mL
クロロホルム
定　容
測　定
波長 650nm

6.3.1.2　直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）

(1)　測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次に抽出液をグラファイトカーボンブラックカートリッジ（GCB）でクリーンアップする。溶出液を窒素ガスにより蒸発乾固させた後、アセトニトリル/水（65:35）で 1mL に定容し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b)　**メタノール：**JIS K 8891 に規定するもの。残留農薬試験用試薬

c)　**過塩素酸ナトリウム：**高速液体クロマトグラフ用

d)　**アセトニトリル：**高速液体クロマトグラフ用

e)　**溶離液[0.1mol/L 過塩素酸ナトリウム＋アセトニトリル水(50:50)]：**過塩素酸ナトリウム 12.3g をアセトニトリルと水を体積比 50:50 で混合した溶液 1L に溶かしたもの。

f)　**水酸化テトラメチルアンモニウム：**特級

g)　**C_{12}－LAS 標準液(1mg/mL)：**ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 100mg をアセトニトリル/水（65:35）(1)で溶かして 100mL にする。

h)　**C_{12}－LAS 標準液(10μg/mL)：**C_{12}－LAS 標準液(1mg/mL)10mL をアセトニトリル/水（65:35）で溶かして 1000mL にする。

i)　**LAS(C_{10}～C_{14}の混合物)標準液(1mg/mL)** (2)：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ソフト型）【標準アニオン界面活性剤】（備考 1）100mg をアセトニトリル/水（65:35）で溶かして 100mL にする。

j)　**LAS(C_{10}～C_{14}の混合物)標準液：**LAS（C_{10}～C_{14}の混合物）標準液(1mg/mL) 10mL をアセトニトリル/水（65:35）で希釈して 100mL にする。

注(1)　HPLC/蛍光検出では、メタノールで希釈すると低濃度域で LAS のシグナル位置にピークが現れることがある。

注(2)　市販品の中には、アルキル基が 1 位でベンゼン環に結合したもののみからなる混合標準液も市販されている。しかしこれらは実際に使用されている LAS とは組成が異なるため、HPLC の分離において保持時間が確認できない。

(3)　器具及び装置

a)　**蒸発皿**

b)　**還流冷却管**

c)　**遠心分離機、遠心沈殿管**

d)　**水浴**

e)　**分液ロート**

f)　**三角フラスコ**

g)　**ビーカー**

h)　**ガラス製ろ過管：**例えば、15cm 程度のカラムクロマト管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

i)　**固相カラム：**GCB カートリッジで充填量１ｇのもの。

j)　**高速液体クロマトグラフ**

分離カラム：内径 4.6mm、長さ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基(ODS)を化学結合したシリカゲル（粒径 5～10μm）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器：蛍光検出器（励起波長 225nm、蛍光波長 300nm に設定できるもの）または質量分析計

k) **マイクロシリンジ：**10～500μL の液体用のもの。

(4) 前処理操作

6.3.1.1(4).1 a)～i)あるいは(4).2a)～h)の操作を行って、前処理液を作製する。

(5) 測定

a) 測定条件の一例

LC、LC/MS の分析条件の設定を行う。LC、LC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① LC/蛍光検出測定条件の一例

【HPLC】
・カラム：ODS（250×3.0mm，5μm）
・流速：0.5mL/min
・移動相：0.1M-$NaClO_4$（アセトニトリル/水＝65:35）
・カラム恒温槽：40℃
・注入量：10μL
【蛍光検出器】
・検出器：励起波長（225nm）、蛍光波長（300nm）

② LC/MS 測定条件の一例

【HPLC】
・カラム：C8（250×3.0mm，5μm）
・流速：0.5mL/min
・移動相：A 液 10mM 酢酸アンモニウム水溶液
　　B 液 アセトニトリル
　　A / B＝35:65
・カラム恒温槽：40℃
・注入量：10μL
【MS】
・検出モード：ESI negative
・乾燥ガス：N_2（300℃、10L/min）
・ネブライザー圧：40psi
・フラグメンター電圧：100V
・キャピラリー電圧：4,000V
・測定質量数：297，311，325，339，353

b) 検量線

LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液[3]10μL を LC または LC/MS に注入し、C_{10}、C_{11}、C_{12}、C_{13} 及び C_{14} として検出したピークの強度（面積または高さ）とそれぞれの濃度から検量線を作成する。

LC では、C_{10}～C_{14} それぞれが、多成分混合されているので、ピークは複雑である。図 6.3－1 のクロマトグラムを参考にピーク強度を算出する。

LC/MS では、C_{10}～C_{14} それぞれ 1 ピークのクロマトグラム（図 6.3－2）となる。

LAS 標準液(0.1mg/mL)の 0.2～5mL を段階的に全量フラスコ 1L にとり、メタノールを標線まで加える。

作成した標準列の一定量を、高速液体クロマトグラフにマイクロシリンジを用いて注入しクロマトグラムを記録する。炭素数の異なるそれぞれの LAS の量とピーク高さ（またはピーク面積）との関係線を作成する。

注(3)　混合標準液中の C_{10}～C_{14}－LAS 濃度の決定

C_{12}-LAS 標準液と LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液（0.1mg/mL）を HPLC/蛍光検出器で測定し、それぞれのピーク面積を求める。既知の C_{12}－LAS 標準液（10μg/mL）のモル濃度と各ピーク面積値から C_{10}，C_{11}，C_{13}，C_{14}－LAS のモル濃度を計算し（ここでは C_{10}～C_{14} の各 LAS において、アルキル基の長さと結合位置の違いによるベンゼン環への電子供与効果が等しいと仮定している）、分子量をかけて単位をμg/mL などに変換する。計算例を表 6.3－1 に示す。

表 6.3－1　LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液の濃度計算の例

	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
C_{12}-LAS（10μg/mL）のﾋﾟｰｸ面積	―	―	273.4	―	―
LAS 標準液(0.1mg/mL)のピーク面積	306.6	1017.3	896.7	480.4	156.5
LAS 標準液の濃度（mmol/L）	0.0322	0.1069	0.0942	0.0505	0.0164
LAS 標準液の濃度（μg/mL）	10.3	35.7	32.8	18.3	6.2

c)　試料の測定

①　前処理液の適量を分取し、ロータリーエバポレーターで 5mL 以下になるまで濃縮する。

②　これに精製水 15mL を加え、あらかじめコンディショニング(4)をした GCB カートリッジ(5)に通す。容器内壁を少量のメタノールで洗浄し、GCB カートリッジに通す（2 回）。

③　次にジクロロメタン/メタノール（70:30）7mL(6)、更に 25mM のギ酸を含んだジクロロメタン/メタノール（90:10）7mL(7)で洗浄する。これらの溶出液は廃棄する。

④　次に 10mM 水酸化テトラメチルアンモニウムを含むジクロロメタン/メタノール（90:10）7mL で LAS を溶出させる。

⑤　溶出液を窒素ガスを吹き付けることにより乾固させる。アセトニトリル/水（65:35）で 1mL に定容し、試験溶液とする。

⑥　試料と同量のメタノールを用いて、前項までの操作を行い、空試験溶液を調製する。

⑦　試験溶液の一定量をシリンジを用いて高速液体クロマトグラフに注入し測定を行う。

⑧　クロマトグラム上の炭素数の異なるそれぞれの LAS に相当するピークについて、ピーク高さ（またはピーク面積）を測定する。

⑨　空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中の LAS の量を求め，試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料 1g 当たりの炭素数の異なるそれぞれの LAS の濃度(mg/kg)を算出する。

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(μL)}} \times \frac{100}{\text{前処理液の適量(mL)}} \times \frac{1}{\text{W(g)}}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(4)　ジクロロメタン 10mL、メタノール 10mL、水 10mL を通して、コンディショニングを行う。

注(5)　GCB カートリッジを利用する方法は、試料の前処理において、非常に一般的な方法である。この方法は非イオン界面活性剤、そのカルボン酸体、LAS を分画できる簡便で優れた方法である。

注(6)　この溶液中には、非イオン界面活性剤が含まれる。

注(7)　この溶液中には、非イオン界面活性剤のカルボン酸体が含まれる。

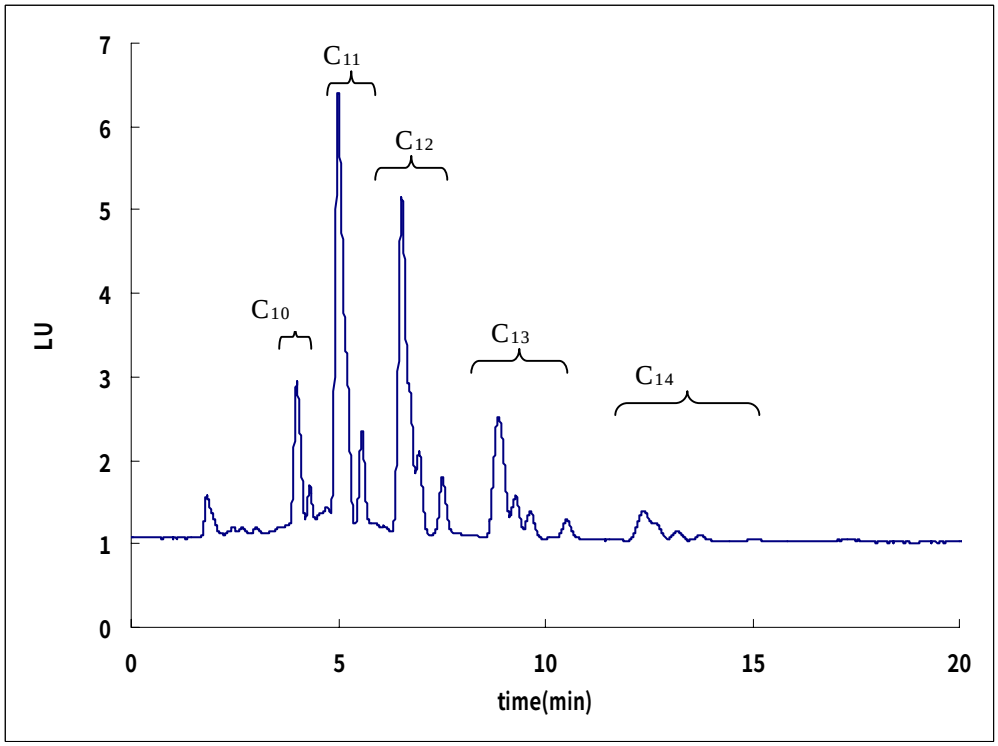


図 6.3－1　LC/蛍光検出測定によるクロマトグラム
（測定条件：本分析方法条件どおり）

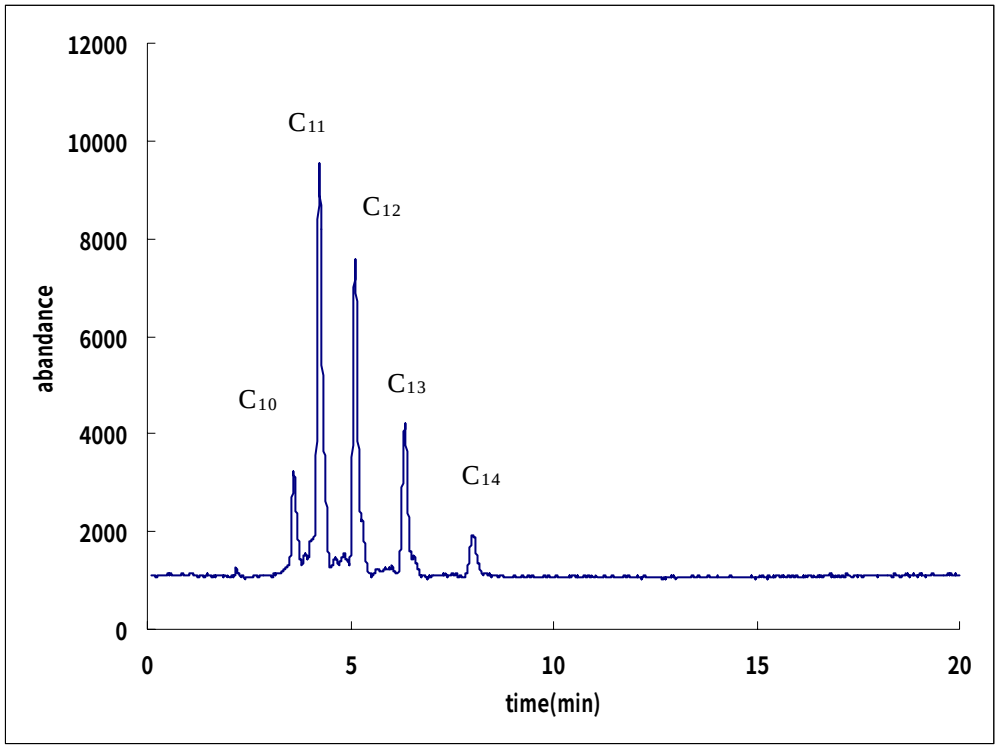
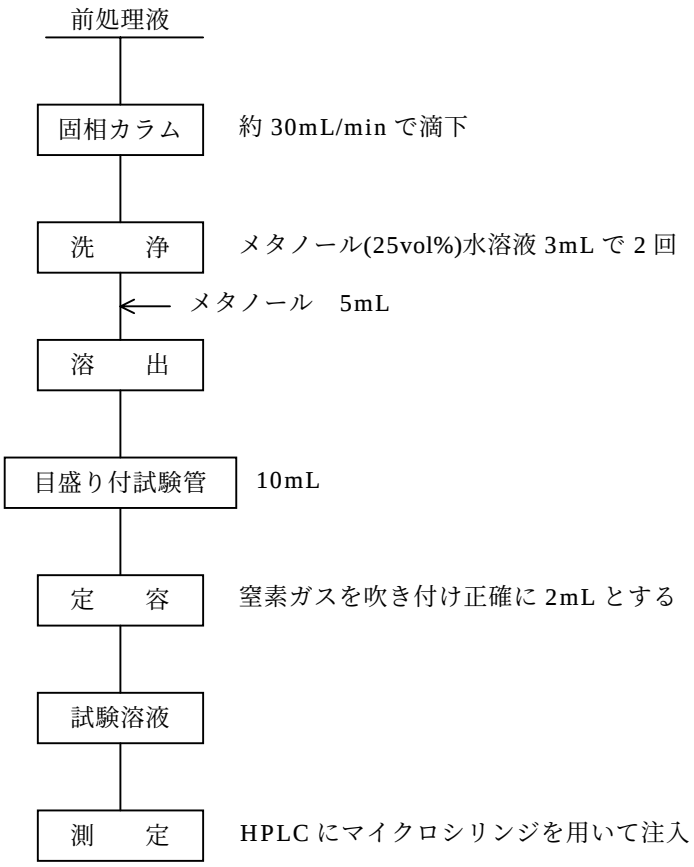


図 6.3－2　LC/MS 測定によるクロマトグラム
（測定条件：本分析方法条件どおり）

(6)　分析フローシート

前処理液には、陰イオン界面活性剤の測定で作成した前処理液を使用



6.3.2　非イオン系界面活性剤

非イオン界面活性剤をトータル的に評価する方法として、臭化エチレン分解法がある。

6.3.2.2 のノニルフェノールエトキシレートについては、内分泌攪乱化学物質として疑われているノニルフェノールとの関係から分析方法を記載している。

6.3.2.1　非イオン系界面活性剤をトータルで評価する方法（臭化エチレン分解法）

(1)　測定方法の概要

試料にメタノールを加え抽出し、ヘキサン洗浄、水を添加した後ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ液を陽イオン、陰イオン交換樹脂、C18 カートリッジカラムで精製した後、臭化水素酸を添加、反応させ生成した臭化エチレンをガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で定量する。非イオン界面活性剤のうちポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤を臭化水素酸分解して、生成した臭化エチレンを測定し、標準物質のヘプタオキシエチレンドデシルエーテルに換算する方法である。

(2)　試薬

a)　**水：**妨害が生じる場合は、ヘキサンで 2 回洗浄して用いる。
b)　**メタノール：**残留農薬試験用
c)　**酢酸エチル：**残留農薬試験用
d)　**無水硫酸ナトリウム：**残留農薬試験用
e)　**塩化ナトリウム：**残留農薬試験用
f)　**ヘキサン：**残留農薬試験用
g)　**臭化水素：**特級
h)　**酢酸：**特級
i)　**非イオン界面活性剤標液(100μg/mL)：**非イオン界面活性剤 [ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル($CH_3(CH_2)_{11}O(CH_2CH_2O)_7H$)] の 0.0100g を正確に秤取り、メタノールで溶かし全量フラスコ 100mL に入れ、標線までメタノールを加える。
j)　**内部標準物質標準液(10μg/mL)：**内部標準物質（p－キシレン－d_{10}）0.0100g を正確にはかり取り、ヘキサンで溶かし全量フラスコ 100mL に入れ、標線までヘキサンを加える。更にこの 10mL を正確にとり、全量フラスコ 100mL に入れ、標線までヘキサンを加える。
k)　**陽イオン交換樹脂ｶｰﾄﾘｯｼﾞｶﾗﾑ：**市販カートリッジタイプのもの。Sep－Pak Plus Accell CM Cartridges(360mg)等がある（備考 1)。
l)　**陰イオン交換樹脂ｶｰﾄﾘｯｼﾞｶﾗﾑ：**市販カートリッジタイプのもの。Sep－Pak Plus Accell QMA Cartridges(360mg)等がある（備考 1)。
m)　**C18 ｶｰﾄﾘｯｼﾞｶﾗﾑ：**市販カートリッジタイプのもの。Sep－Pak Plus C18 Cartridges(360mg)等がある（備考 1)。
n)　**ガラス繊維ろ紙：**GF/F（Whatman 社）（備考 1)。

(3)　器具及び装置

a)　**ロータリーエバポレーター**
b)　**振とう機**
c)　**乾燥器**
d)　**アンプル熔閉機**
e)　**分液ロート**
f)　**アンプル管(5mL)**
g)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**

(4)　前処理操作

a)　6.3.1.1(4).1 a)～i)あるいは(4).2 a)～h)の操作を行って、前処理液を作製する。

b)　あらかじめメタノール 20mL で洗浄(1)した、陽イオン交換樹脂・陰イオン交換樹脂・C18 カートリッジカラム（3 個連結）に前処理液を全量負荷する。

c)　メタノール（50vol%）水溶液の少量で容器を洗浄し、洗液をカートリッジに負荷する。

d)　C18 カートリッジカラムだけを取り外し、硬質アンプルをセットした後、メタノール 4mL で溶出させる。

注(1)　ブランク値が高くなるためメタノールで洗浄する。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

【ＧＣ／ＭＳ条件】

・使用カラム：キャピラリーカラム　VOCOL　内径 0.32mm、長さ 60m、液相膜厚 3.0μm
・カラム温度：50℃(2min)→(10℃／min)→200℃
・キャリアーガス：2mL/min (定流量モード)
・注入口温度：150℃
・試料導入法：スプリットレス方式(90sec)
・インターフェース：200℃
・イオン化法：電子衝撃イオン化(E1)法
・イオン化温度：210℃
・モニターイオン：　臭化エチレン　　m/z　107、109
　　p－キシレン－d_{10}　　m/z　116

b)　検量線

非イオン界面活性剤標準液液(100μg/mL)の一定量をとり、メタノールで希釈し、0.05～5.0μg/mL の標準液を段階的に作成する。この溶液を、臭化水素酸での反応以降の「(5) c)①～④」を行って、臭化エチレンの示すピーク面積と内部標準物質のピーク面積の比を用いて関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　(4)d)の溶出液に窒素ガスを吹き付け濃縮・乾固する。
②　臭化水素酸／酢酸(2)（1+1）0.5mL を添加し、アンプルをガスバーナーで熔閉(3)し、乾燥器中で 150℃、2 時間反応させる。
③　冷却後アンプル管内の溶液を 20mL 共栓試験管に少量の水で洗いながら移し替え、5mL に定容する。
④　ヘキサン 1mL と内部標準溶液 10μg/mL を 20μL 加えて振とう抽出し、十分静置してヘキサン層をパスツールピペットで採取し、試験溶液とする。
⑤　試験溶液の 1μL を GC/MS に注入し、得られた臭化エチレンの示すピーク面積と内部標準物質のピーク面積の比を求める。
⑥　試料を用いずに(4)a)～d)に従って操作を行い、得られた空試験溶液で①～⑤の操作を行う。
⑦　空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

d)　定量及び計算

測定操作で求めた臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線によりヘプタオキシエチレンドデシルエーテル濃度に換算し、試料量及び 4.1 乾燥減量による乾燥減量(%)から、次式により乾燥試料 1g 当たりのヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度(mg/kg)を算出する。

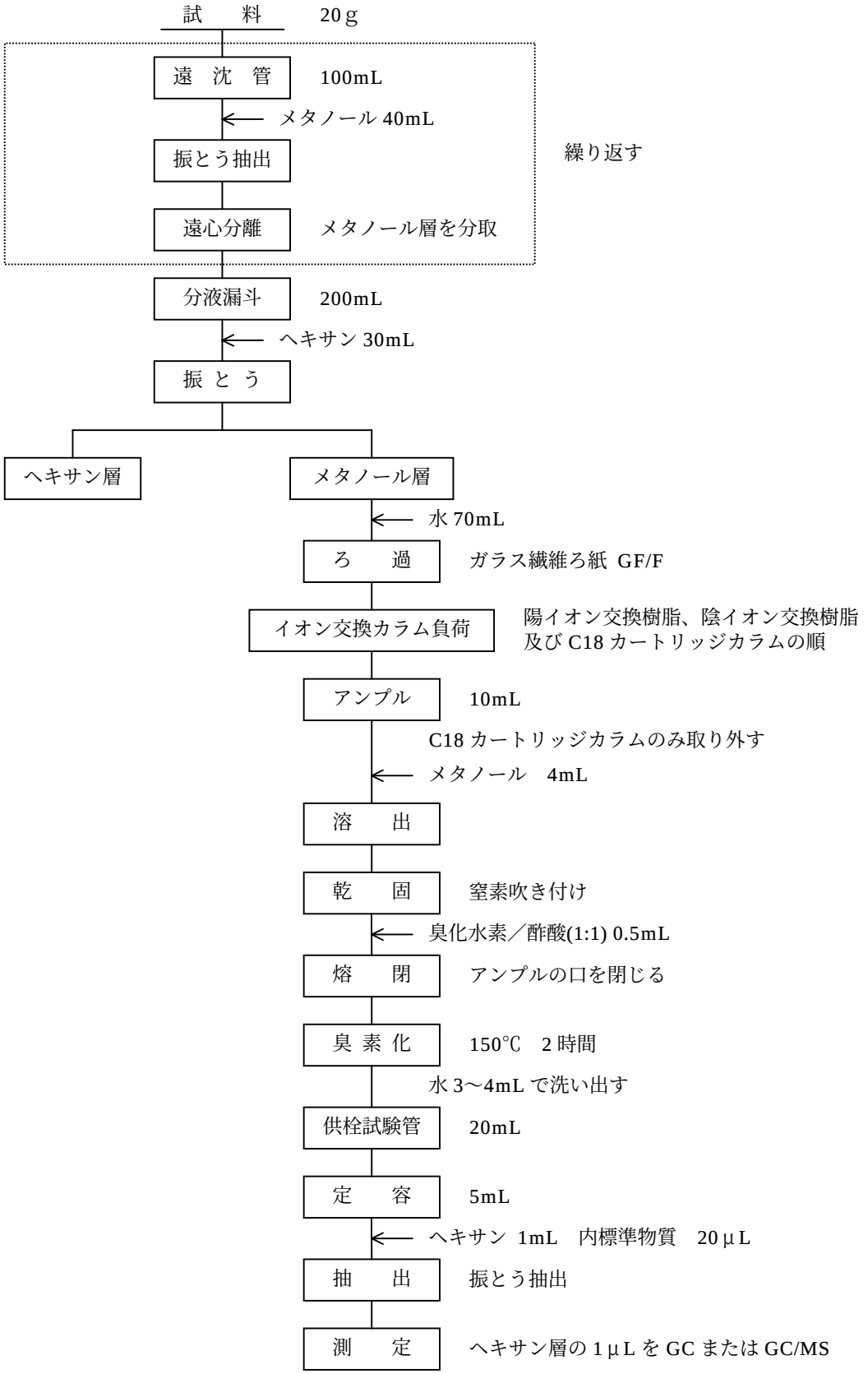
$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(μL)}} \times \frac{1}{\text{W(g)}}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(2)　酢酸由来のブランクがあるため、開封後時間が経過した試薬は注意が必要である。

注(3)　密封できたか十分に確認する必要がある。密封が不十分であると乾燥器中で揮散してしまうおそれがある。

(6) 分析フローシート


試　料　20ｇ
遠　沈　管　100mL
メタノール 40mL
振とう抽出
遠心分離　メタノール層を分取
繰り返す
分液漏斗　200mL
ヘキサン 30mL
振 と う
ヘキサン層
メタノール層
水 70mL
ろ　過　ガラス繊維ろ紙 GF/F
イオン交換カラム負荷　陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂及び C18 カートリッジカラムの順
アンプル　10mL
C18 カートリッジカラムのみ取り外す
メタノール　4mL
溶　出
乾　固　窒素吹き付け
臭化水素／酢酸(1:1) 0.5mL
熔　閉　アンプルの口を閉じる
臭 素 化　150℃　2 時間
水 3～4mL で洗い出す
供栓試験管　20mL
定　容　5mL
ヘキサン　1mL　内標準物質　20μL
抽　出　振とう抽出
測　定　ヘキサン層の 1μL を GC または GC/MS

6.3.2.2　ノニルフェノールエトキシレート（高速液体クロマトグラフ法）

(1)　測定方法の概要

試料をメタノールで抽出し、メタノールを一定量とし、その一部を分取し、水で 2 倍程度に希釈する。その抽出液をグラファイトカーボンを充填した固相カートリッジに通水捕集し、ジクロロメタン／メタノール（80:20）で溶出、窒素気流中で濃縮後、メタノール 1mL に再溶解させ、高速液体クロマトグラフ（蛍光検出器）（HPLC/FLD）で定量する方法である。

(2)　試薬

a)　**水：**蒸留水、JIS K 0557 に規定する A3 の水。目的成分のピークが検出されないもの。たとえば、蒸留水を活性炭カートリッジで処理したもの。

b)　**メタノール：**JIS K 8891 に規定するもの。

c)　**ジクロロメタン：**JIS K 8161 に規定するもの。

d)　**アセトニトリル：**高速液体クロマトグラフィー用

e)　**ノニルフェノールエトキシレート標準原液(1)(1mg/mL)：**ノニルフェノールモノエトキシレート（ＮＰ1ＥＯ）、ノニルフェノールジエトキシレート（ＮＰ2ＥＯ）、ノニルフェノールトリエトキシレート（ＮＰ3ＥＯ）、ノニルフェノールテトラエトキシレート（ＮＰ4ＥＯ）、ノニルフェノールペンタエトキシレート（ＮＰ5ＥＯ）、ノニルフェノールヘキサエトキシレート（ＮＰ6ＥＯ）、ノニルフェノールヘプタエトキシレート（ＮＰ7ＥＯ）、ノニルフェノールオクタエトキシレート（ＮＰ8ＥＯ）の各 0.1g を正確にはかり取り、メタノールに溶かし全量フラスコ 100mL に入れ、メタノールを標線まで加える。

f)　**ノニルフェノールエトキシレート標準原液(10μg/mL)：**ノニルフェノールエトキシレート標準原液 1mL を正しく全量フラスコ 100mL に入れ、メタノールを標線まで加える。

注(1)　NP1EO、NP2EO は林純薬工業、関東化学から市販されている（備考 1）。NP3EO～NP6EO は林純薬工業から市販されている（備考 1）。NP7EO 以降は精製単離して調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**蒸発皿**

b)　**還流冷却管**

c)　**水浴**

d)　**共栓付沈殿管：**容量 50mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

e)　**振とう機**

f)　**遠心分離器：**3,000rpm 遠心分離可能なもの。

g)　**三角フラスコ**

h)　**ビーカー**

i)　**ガラス製ろ過管：**例えば、15cm 程度のカラムクロマト管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

j)　**固相カラム：**容量 12mL 程度のカラムに非孔性グラファイトカーボンを 1g 充てんしたものに、ジクロロメタン 5mL、メタノール 5mL 及び水 10mL を順次穏やかに通し、調製したもの。

k)　**分液ロート：**容量 100mL 及び 200mL のもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

l)　**ナス型フラスコ：**容量 200mL 及び 500mL の共通すり合せで濃縮装置に接続できるもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

m)　**共栓試験管：**容量 10～20mL 目盛付きのもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

n)　**濃縮器：**クデルナダニッシュ濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

o)　**マイクロシリンジ：**容量 1～10μL のもの。

p)　高速液体クロマトグラフ

分離カラム：内径 4.6mm、長さ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基(ODS)を化学結合したシリカゲル（粒径 5～10μm）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器： 蛍光検出器または質量分析計

蛍光検出器の場合は励起波長 225nm、蛍光波長 300nm に設定できるもの。

(4)　前処理操作

a)　6.3.1.1(4).1 加熱還流法 a)～i)あるいは(4).2 振とう抽出法 a)～h)の操作を行って、前処理液を作製する。

b)　前処理液 50mL を、水を加えて 100mL とする。

c)　その試料 100mL を調製した固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 50mL で通水する。

d)　試料容器を少量のメタノール/水（50:50）で洗浄し、固相カラムに通す。次に水 5mL、メタノール 2mL で洗浄し、約 10 分間吸引または遠心分離等で水分を分離除去する。

e)　固相カラムの上端からジクロロメタン/メタノール（80:20）6mL を緩やかに通し、溶出させ、試験管に受ける。

f)　溶出液に窒素ガスを吹き付けて乾固し、メタノール 1mL を正確に加え、試験溶液とする。

g)　空試験として試料と同量の水を用いて、a)～f)までの操作を行う。

(5)　測定

a)　測定条件

HPLC の分析条件の設定を行う。HPLC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

【ＨＰＬＣの測定条件例】

NP1EO～NP10EO の測定条件

・カラム：Shodex　Asahipak　GF－310HQ　7.6mm×300mm

・溶離液：アセトニトリル(B):水(A)

・温度：40℃

・測定波長：Ｅx 225nm，Ｅm 300nm

溶離条件の一例を表 6.3－2 に示す。

表 6.3－2　溶離条件の例

Time (min)	solvent B (%)	flow rate (mL/min)
0	30	0.6
20	30	0.6
60	50	0.6
70	90	0.8
80	90	0.8
90	30	0.6

b)　検量線

①　ノニルフェノールエトキシレート標準液(10μg/mL) 0、0.1～1mL をメスフラスコ 10mL に段階的にとり、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。0.1～1μg/mL 程度の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製する。

②　①で調製した標準濃度系列の 10μL を HPLC に注入し、ノニルフェノールエトキシレートのクロマトグラムを記録する。

③　②で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数毎にピーク面積を求め、ピーク面積と注入したノニルフェノールエトキシレートの質量から検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の 10μL を HPLC に注入し、ノニルフェノールエトキシレートのクロマトグラムを記録する。

②　①で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数毎にピーク面積を求める。

③　空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数毎の量(ng)を求め，乾燥試料当たりのノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数毎の濃度(mg/kg)を算出する。ノニルフェノールエトキシレートはそれらの合計とする。

$$試料濃度(mg/kg) = 検出量(ng) \times \frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)} \times \frac{100}{50} \times \frac{1}{W(g)}$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

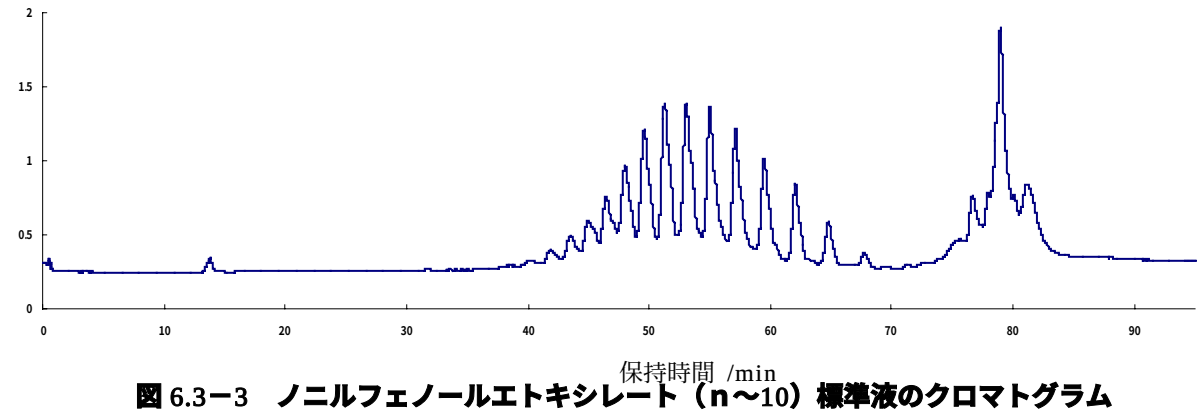


図 6.3−3　ノニルフェノールエトキシレート（n〜10）標準液のクロマトグラム

（参考）高速液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)法

本法に示すＨＰＬＣ－蛍光検出法では、試料中の共存物質により、ノニルフェノールエトキシレートのシグナルに妨害を与える可能性がある。そのような場合はより選択性の高いＬＣ／ＭＳで確認をすることができる。

ＭＳの条件は機器により異なるが、NP1EO、NP2EO は NP3EO 以上のものと比べてイオン化されにくい。そのため個別に測定条件を求める必要がある。また、ノニルフェノールエトキシレートは H^+、Na^+、K^+などの付加イオンとして検出される。そのため、測定例ではギ酸ナトリウムを加えて Na 付加イオンとして検出している。分析条件の例を以下に示す。

LC/MS の分析条件の設定を行う。LC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

ＨＰＬＣ

・カラム：Asahipak GF310HQ
・溶離液：アセトニトリル（B）/ 0.1mMギ酸ナトリウム（A）
・カラム恒温槽温度：40℃
・注入量：10μL
・溶離条件：

表 6.3－3　溶離条件の例

Time (min)	solvent B (%)	flow rate (mL・min^{-1})
0	30	0.6
10	30	0.6
30	50	0.8
35	90	0.8
40	90	0.8

ＭＳ

・イオン化法：　electrospray(positive)
・乾燥ガス温度：　300℃
・乾燥ガス流量：　10mL/min
・ネブライザー圧：　50psi
・キャピラリー電圧：　3,500V
・測定質量数

表 6.3－4　LC/MS 測定質量数

対象物質	m/z $[M+Na]^+$
NP1EO	287.2
NP2EO	331.2
NP3EO	375.3
NP4EO	419.3
NP5EO	463.3
NP6EO	507.3
NP7EO	551.4
NP8EO	595.4
NP9EO	639.4
NP10EO	683.4

備考 1　ここに示す商品は、この分析方法の使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.4　ＰＣＢ

ガスクロマトグラフ法とガスクロマトグラフ質量分析法に分けられる。内分泌攪乱化学物質として評価する場合など、精密な調査が必要な場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法の 6.4.3 及び 6.4.4 を用いる。

6.4.1　パックドカラムーガスクロマトグラフ(ECD)法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてパックドカラムーガスクロマトグラフ(ECD)で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと [1]。

a)　**水：**水 1L につきヘキサン 100mL を加えて振り混ぜ２回洗浄したもの。

b)　**ヘキサン：**残留農薬試験用、残留 PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

c)　**エタノール：**残留農薬試験用、残留 PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

d)　**硫酸ナトリウム:**残留農薬試験用、残留 PCB 試験用、またはそれと同等以上のもの。使用前に 400℃にて数時間加熱するとよい。

e)　**水酸化カリウム：**試薬特級または同等以上のもの。

f)　**銅粉または銅チップ：**銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。

g)　**水酸化カリウムのエタノール溶液：**水酸化カリウムの適量をはかり取り、1mol/L の濃度となるようにエタノールを加えた後、マグネチックスターラーとテフロン（被覆磁気）回転子を用いて水酸化カリウムを溶解させる。使用時調整する。

h)　**硫酸：**試薬特級またはそれと同等以上のもの。

i)　**硝酸銀：**JIS K 8550 に規定するもの、または同等の品質のもの。

j)　**シリカゲル：**PCB 分析用シリカゲルまたはカラムクロマトグラフ用シリカゲル（63～212μm）をガラス製ビーカー等に入れ、10mm 以下の厚さに広げて 130℃で約 18 時間乾燥した後、デシケーター内で約 30 分間放冷する。洗浄・乾燥後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケーター内で保存する。必要に応じて、シリカゲルをメタノール及びトルエンにて順次洗浄を行った後、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥する。

k)　**PCB 混合標準液（GC 測定用）：**試験用 PCB の KC－300、KC－400、KC－500 及び KC－600 [2] を重量比 1:1:1:1 の割合で混合したものをヘキサンに溶かし、0.01～1mg/L の濃度となるように調製する[3]。

l)　**ヘリウム**

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2)　試験用三塩素化ビフェニル及び試験用六塩素化ビフェニルなどは、一般に KC－300、及び KC－600 などの名称で入手できる（備考 1)。

注(3)　試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

(3)　器具及び装置 (4)

a)　還流冷却器

b)　フラスコ：容量 200mL ですり合わせ共栓付のもの。

c)　減圧ろ過装置

d)　振とう器

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーター（恒温槽付き）またはクデルナダニッシュ（ＫＤ）濃縮器。

f)　分液ロート

g)　シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管

h)　マイクロシリンジ：容量 1～10μＬのもの。

i)　ガスクロマトグラフ（パックドカラム）

試料導入部：温度を 200～250℃にしたもの。

分離管：内径 2～4mm、長さ 1,500～2,000cm のガラス製のものであって、その温度を 180～250℃にしたもの。

分離管充てん物：酸で洗浄した後シラン処理をしたガスクロムＱ、クロモソルブＧまたはクロモソルブＷ（いずれも粒径 150～180μm のもの）に OV－1 または、OV－17 を 1.5～5%被覆したもの。

検出器：電子捕獲検出器。その温度を 200～250℃にしたもの。

キャリアーガス(5)：99.9vol%以上の窒素またはヘリウムであって、流量を 30～80mL/min としたもの。

注(4)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(5)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

a)　試料の前処理（アルカリ分解及び抽出操作）

①　3.1 の湿試料約 20g を 0.1g の桁まではかり取り、200mL ナス型フラスコに採取 (6)し、1mol/L 水酸化カリウムのエタノール溶液 50mL を加えて還流冷却管に装着し、水浴中（80℃）で 1 時間アルカリ分解を行う (7)。

②　分解終了後、還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し、冷却管上部からヘキサン 50mL を加える (8)。得られた分解液は、ガラス繊維ろ紙［例えば GF/A（備考 1)］を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残渣は、エタノール／ヘキサン（1:1）20mL 及びヘキサン 30mL を用いてろ過装置に洗い込む(9)。ろ液を少量のヘキサンを用いて、300mL の分液ロートに移し、精製水 50mL 加えた後、10 分間振とう抽出し、十分静置する (10)。

③　ヘキサン層を 300mL の分液ロートに移し、水層はヘキサン 50mL を用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は 300mL の分液ロートに合わせる。

b)　硫酸処理

①　a) によって得られたヘキサン溶液に、濃硫酸 50mL を加え、振とう(11)し、静置後、硫酸層を除去する。この操作をヘキサン層の着色が薄くなるまで繰り返す(12)。

②　硫酸洗浄が終了したヘキサン溶液にヘキサンと同等量の飽和塩化ナトリウム溶液を加え、振とう後静置し、水層を除去する。この操作を３回繰り返す。ガラス製ロート下部にグラスウールを詰め、硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、200mL のナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレーターを用いて 30℃で約 3mL まで減圧濃縮し(13)、カラムクロマトグラフ操作に供する。

c)　シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(14)

①　内径 10mm、長さ 300mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、シリカゲル

3g､硫酸ナトリウム 6g をヘキサンで湿式充てんする｡ヘキサン 200mL を流速 2.5mL/min で流し、充てん物を洗浄する。

② シリカゲルクロマトグラフ管の液面を硫酸ナトリウム層まで下げ､b)で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン 200mL を流速 1mL/min で流し展開溶出させる。

③ 次に､溶出液(15)をロータリーエバポレーターを用いて 30℃で約 3mL まで減圧濃縮し､更にヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて 1.0mL まで濃縮し、試験溶液とする。

d) 空試験溶液の作製

試料を用いずに(4) a) ～c)に従って操作を行い、得られた試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(6) 1M KOH／エタノール溶液 50mL を加えたときに､試料が完全に浸漬･分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する｡なお､脂肪量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は､1mol/L KOH／エタノール溶液の添加量を 100mL にするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用精製水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。

注(7) アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

注(8) 冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

注(9) 少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。

注(10) 水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので,ヘキサン中に残存しないように分液する。

注(11) 硫酸洗浄では、分液ロートに残った水と硫酸とで発熱するため、注意が必要である。

注(12) 硫酸処理によってヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である｡ガラス製遠沈管に試料を入れ､硫酸を加え､激しく振とうした後遠心分離(3,000rpm、10min)を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペットなどで除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、ポンプ吸引を行うと便利である。

注(13) 減圧濃縮では、室内からのコンタミに十分注意をする。

注(14) 硫酸処理の終了した試料をカラムクロマトグラフ操作によって更に精製する。ここで示すカラムクロマトグラフ操作の展開溶媒の量は参考のため示したものであり、使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。

注(15) アルカリ分解で底質試料中の硫黄は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅 5～10ｇを加えて、1 分間激しくかき混ぜて硫黄を除去後、濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

カラム：ガラス製（I.D.2～4mm、L.1.5～2m）

担体：クロモソルブ W、クロモソルブ G またはクロモソルブ W（149～177μm、シラン処理）

液相：OV－1 または OV－17(1.5～15%)

キャリアヤーガス：N_2、30～80mL/min

カラム温度：180～250℃

検出器：ECD

b)　試料の測定（ガスクロマトグラフ（パックドカラム））

①　適当な濃度の PCB 混合標準液 5μL をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

②　得られたクロマトグラムのパターンについて図 6.4－1 または図 6.4－2 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

③　(4)で得た試験溶液の 5μL をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

④　得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

c)　測定値の算出

PCB 量を次の方法によって算出する。CB_0(%) [16]として表 6.4－1 に示したものを用いる。

①　b)②で読んだ各ピーク番号ごとのピークの高さ H_1 を求め、K 値 [17]を次式で算出する。

$$K=\frac{CB_0(\%)}{H_1}$$

②　b)④で読んだ各ピーク番号ごとのピーク高さ H_2 から試験溶液中の CB_2(%)を求める。

$$CB_2(\%)=K\times H_2$$

③　試料中の PCB 量(mg PCB/kg)を、次の式によって算出する。

$$P = A\times\frac{B}{C}\times\frac{D}{E}\times\frac{F}{G}$$

ここで、 P：試料中の PCB 濃度(mg/kg)

A：PCB 混合標準液の濃度(mg/L)

B：PCB 混合標準液の注入量(μL)

C：試験溶液の注入量(μL)

D：試験溶液の全 CB_2(%)

E：PCB 混合標準液の全 CB_0(%)

F：(4)c)で得られた試験溶液量(mL)

G：試料採取量（試料乾燥物相当量）(g) [18]

なお、次式により、塩素数を異にする PCB の成分比率 CB(%)を求めることができる。

$$CB(\%) = \frac{CB_2(\%)}{TotalCB_2(\%)}\times 100$$

表 6.4－1　分離管充てん物 OV－1 及び OV－17 のときの CB_0(%)[19]

OV－1			OV－17		
塩化物	ﾋﾟｰｸ番号	CB_0(%)	塩化物	ﾋﾟｰｸ番号	CB_0(%)
Cl_2	1	1.67	Cl_2	1	1.69
Cl_3	2	5.78	Cl_3	2	6.00
	3	2.68		3	3.17
	4	7.57		4	6.60
	5	5.23		5	2.74
Cl_4	6	7.88		6	1.35
	7	4.83		7	8.62
	8	3.30	Cl_4	8	4.86
	9	10.68		9	2.54
	10	2.37		10	2.09
Cl_5	11	5.70		11	8.65
	12	3.16	Cl_5	12	7.05
	13	4.20		13	0.99
	14	1.24		14	3.18
	15	6.44		15	5.42
Cl_6	16	6.16		16	6.35
	17	1.68	Cl_6	17	4.28
	18	4.45		18	4.00
Cl_7	19	3.45		19	4.75
	20	3.15		20	2.82
	21	3.47	Cl_7	21	0.23
	22	1.27		22	2.26
Cl_8	23	1.54		23	1.57
	24	0.29		24	3.30
	25	0.71		25	0.08
	26	0.21		26	2.95
			Cl_8	27	0.28
				28	0.71
			Cl_9	29	0.15
	$\sum CB_0$(%)	99.11		$\sum CB_0$(%)	98.68

注(16) 電子捕獲検出器の相対感度が条件により変動が大きいことから、各種 PCB 混合標準液を用い、図 6.4－1 または図 6.4－2 のピーク番号、及び表 6.4－1 の各ピーク含有率から検量線を作成し、あらかじめ直線性のある測定範囲を決めておく。ここで CB_0(%)は、PCB 混合標準液をガスクロマトグラフ－質量分析計を用いて各ピークの塩素原子数を明らかにし、ガスクロマトグラフ（水素イオン化検出器）のクロマトグラムから PCB の各ピークごとの成分割合を求めたものである。

注(17) K 値は線源などのガスクロマトグラフ操作条件が異なれば変動する。したがって試料の測定に当たり、必ずそれと同一条件で PCB 混合標準液のガスクロマトグラムから K 値を算出する。

注(18) 4.1 で求めた試料の乾燥減量(%)から乾燥試料の質量を求める。

注(19) OV－1 のピーク番号 16 は条件により、16(CB_0(%)=2.16)及び 16'(CB_0(%)=4.00)に分離することがある。

表 6.4−2　ポリ塩素化ビフェニル試験成績表(例)

Sample Information

Sample Name　試料		試料乾燥重量	10.0g		
試料採取量		10.0	g	泥分	1.00
最終溶液量		5.0	mL	希釈倍率	1.0

PCB Calculation Table

PCB混合標準液の濃度	1.0	mg/L
PCB混合標準液の注入量	5.0	μL
試験溶液の注入量	5.0	μL

塩化物	ﾋﾟｰｸ番号	K	標準液		試料		
			CB_0	H_1	H_2	CB_1	CB (%)
		CB_0 / H_1				K x H_2	
Cl_2	1	0.084	1.67	20.0	3.0	0.25	0.97
Cl_3	2	0.231	5.78	25.0	0.0	0.00	
	3	0.122	2.68	22.0	0.0	0.00	
	4	0.085	7.57	89.0	9.0	0.77	
	5	0.122	5.23	43.0	2.0	0.24	3.91
Cl_4	6	0.239	7.88	33.0	16.0	3.82	
	7	0.107	4.83	45.0	18.0	1.93	
	8	0.063	3.30	52.0	17.0	1.08	
	9	0.098	10.68	109.0	33.0	3.23	
	10	0.049	2.37	48.0	11.0	0.54	41.11
Cl_5	11	0.068	5.70	84.0	36.0	2.44	
	12	0.077	3.16	41.0	16.0	1.23	
	13	0.063	4.20	67.0	20.0	1.25	
	14	0.023	1.24	54.0	11.0	0.25	
	15	0.046	6.44	140.0	64.0	2.94	31.49
Cl_6	16	0.048	6.16	129.0	50.0	2.39	
	17	0.029	1.68	57.0	10.0	0.29	
	18	0.040	4.45	111.0	37.0	1.48	16.14
Cl_7	19	0.051	3.45	67.0	12.0	0.62	
	20	0.072	3.15	44.0	4.0	0.29	
	21	0.046	3.47	75.0	10.0	0.46	
	22	0.049	1.27	26.0	2.0	0.10	5.68
Cl_8	23	0.091	1.54	17.0	2.0	0.18	
	24	0.073	0.29	4.0	0.0	0.00	
	25	0.079	0.71	9.0	0.0	0.00	0.70
Cl_9	26	0.105	0.21	2.0	0.0	0.00	0.00
Total			99.11			25.81	100.00

表6.4−2の成績表(例)は、試料10gを用いて、測定溶液から5.0μLをとり、ガスクロマトグラフに注入して測定して場合の例である。この時のPCB混合標準液の濃度は1mg/L、注入量5.0μL(2ng)である。これによると、試料中のPCB濃度は次のように求められる。

$$\text{試料中のPCB濃度(mg/kg)} = \text{PCB混合標準液の濃度} \times \frac{\text{標準液の注入量}}{\text{試験溶液の注入量}} \times \frac{\text{TotalCB}_2}{\text{TotalCB}_0} \times \frac{\text{試験溶液量}}{\text{試料乾燥重量}} \times \text{希釈倍率}$$

$$= 1.0 \times \frac{5.0}{5.0} \times \frac{25.81}{99.11} \times \frac{5.0}{10} \times 1.0$$

$$= 0.13 \quad \text{mg/kg}$$

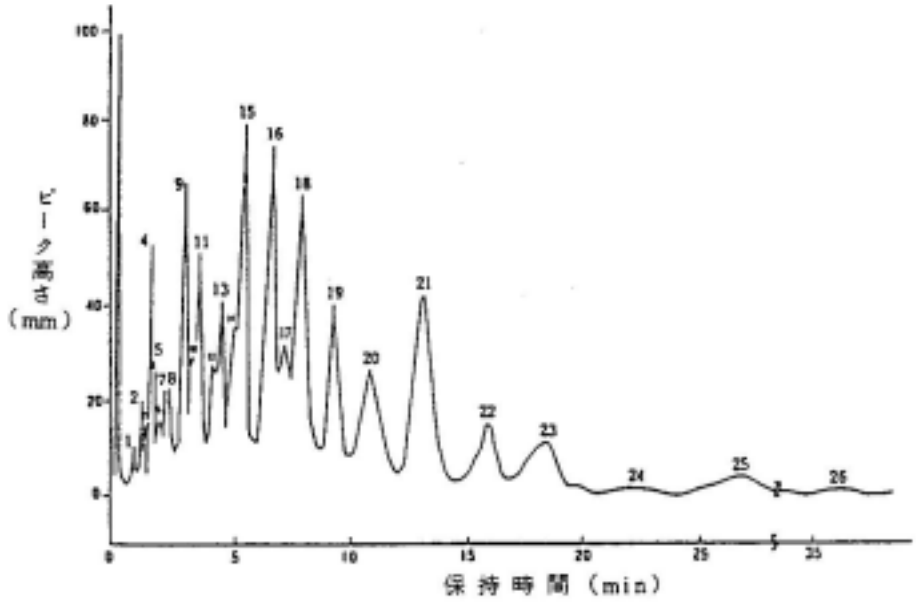


図 6.4－1　分離管充てん物の被覆に OV－1 を用いたときのクロマトグラム

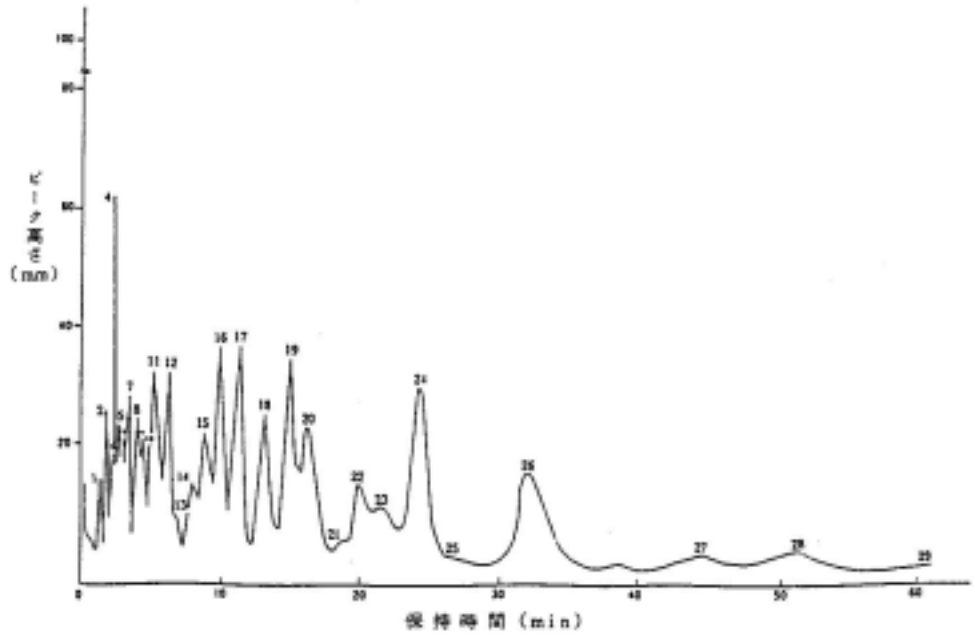
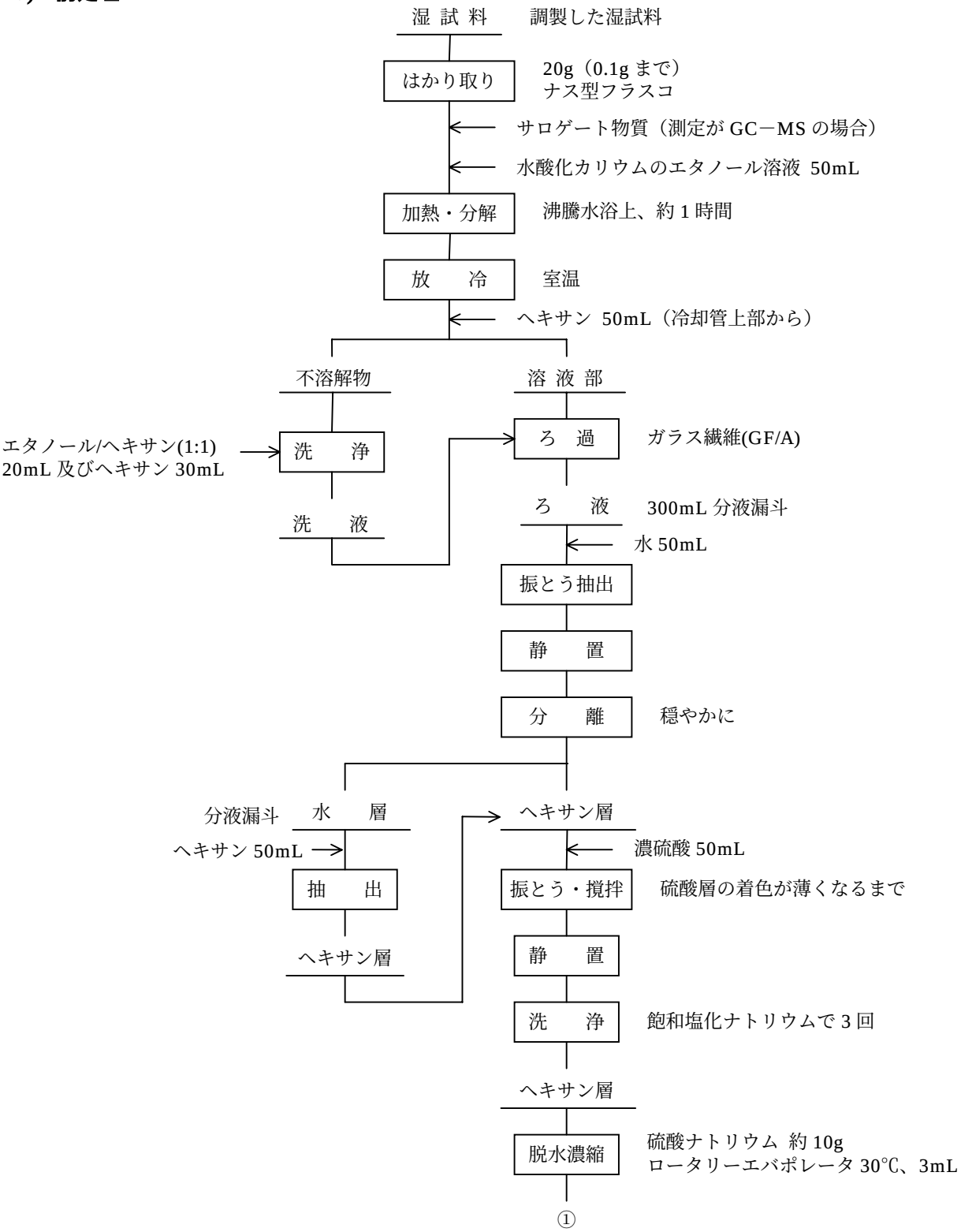
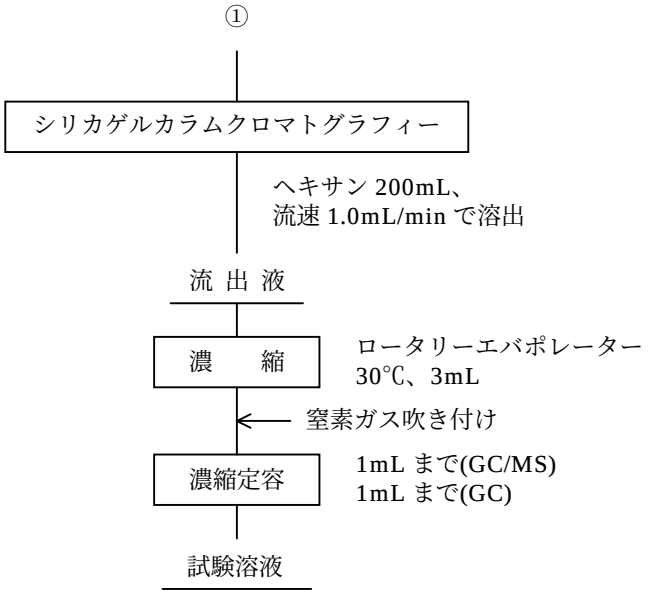


図 6.4－2　分離管充てん物の被覆に OV－17 を用いたときのクロマトグラム

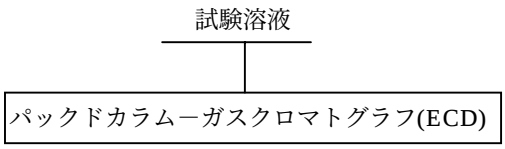
(6)　分析フローシート

a)　前処理





b)　測定



ガスクロマトグラフ分析条件等

カラム：ガラス製(内径 2～4mm、長さ 1.5～2.0m)
担　体：クロモソルブ W、クロモソルブ G またはクロモソルブ W(149～177μm、シラン処理)
液　相：OV－1 または OV－17 (1.5～15%)
キャリヤガス：N_2、30～80ml/min
カラム温度：180～250℃
検出器：ECD

6.4.2　キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ(ECD)法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラムーガスクロマトグラフ(ECD)で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと [(1)]。

a)　**水：**6.4.1(2)a)による。
b)　**ヘキサン：**6.4.1(2)b)による。
c)　**エタノール：**6.4.1(2)c)による。
d)　**無水硫酸ナトリウム：**6.4.1(2)d)による。
e)　**水酸化カリウム：**6.4.1(2)e)による。
f)　**銅粉または銅チップ：**6.4.1(2)f)による。
g)　**水酸化カリウムのエタノール溶液：**6.4.1(2)g)による。
h)　**硫酸：**6.4.1(2)h)による。
i)　**硝酸銀：**6.4.1(2)j)による。
j)　**シリカゲル：**6.4.1(2)j)
k)　**PCB 混合標準液（GC 測定用）：**6.4.1(2)k)による。
l)　**ヘリウム**

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

(3)　器具及び装置 [(2)]

a)　**還流冷却器**
b)　**フラスコ：**6.4.1(3)b)による。
c)　**減圧ろ過装置**
d)　**振とう器**
e)　**濃縮器：**6.4.1(3)e)による。
f)　**分液ロート**
g)　**シリカゲルカラムクロマトグラフ管：**6.4.1(3)g)による。
h)　**マイクロシリンジ：**6.4.1(3)h)による
i)　**ガスクロマトグラフ**（キャピラリーカラム）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～60m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol %以上）[(3)]を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：初期温度は試験溶液及び標準溶液の溶媒沸点よりも 10～20℃程度低く設定（たとえばヘキサンで 50～60℃）し、1 分保った後、280℃まで 2～20℃/min で昇温する。

インターフェイス部（セパレータ部）温度：150～280℃に制御できるもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、

初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

試料導入部：温度を 200～250℃にしたもの。

注(2)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(3)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.1(4)による。

(5)　測定

a)　測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン

内径 0.25 mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：60℃(1min)→(10℃/min)→140℃→(1℃/min)→210℃→(1℃/min)→260℃(1min)

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

注入量：2μL

流速：1mL/min、線速度：36cm/sec

検出器：ECD

b)　試料の測定（ガスクロマトグラフ（キャピラリーカラム））

①　適当な濃度の PCB 混合標準液 1～2μL をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

②　得られたクロマトグラムのパターンについて図 6.4－3 または図 6.4－4 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

③　(4)c)で得た試験溶液の適量(1～2μL)をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

④　得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

c)　測定値の算出

①　PCB 量をパックドカラム法と同様に算出する。CB_0(%)として表 6.4－3 または表 6.4－4 に示したものを用いる。

②　使用したガスクロマトグラフあるいはカラムの違いにより、表 6.4－3 または表 6.4－4 に示したピークが得られない場合がある。得られたピークのパターンと表 6.4－3 または表 6.4－4 に示したピークの割合とを比較検討する。

③　重なっているピークがある場合は CB_0(%)を合わせて、計算に用いる。

④　標準液のクロマトグラムにピークが見当たらない場合は、そのピークに該当する CB_0(%)をトータルから差し引いて計算を行う。

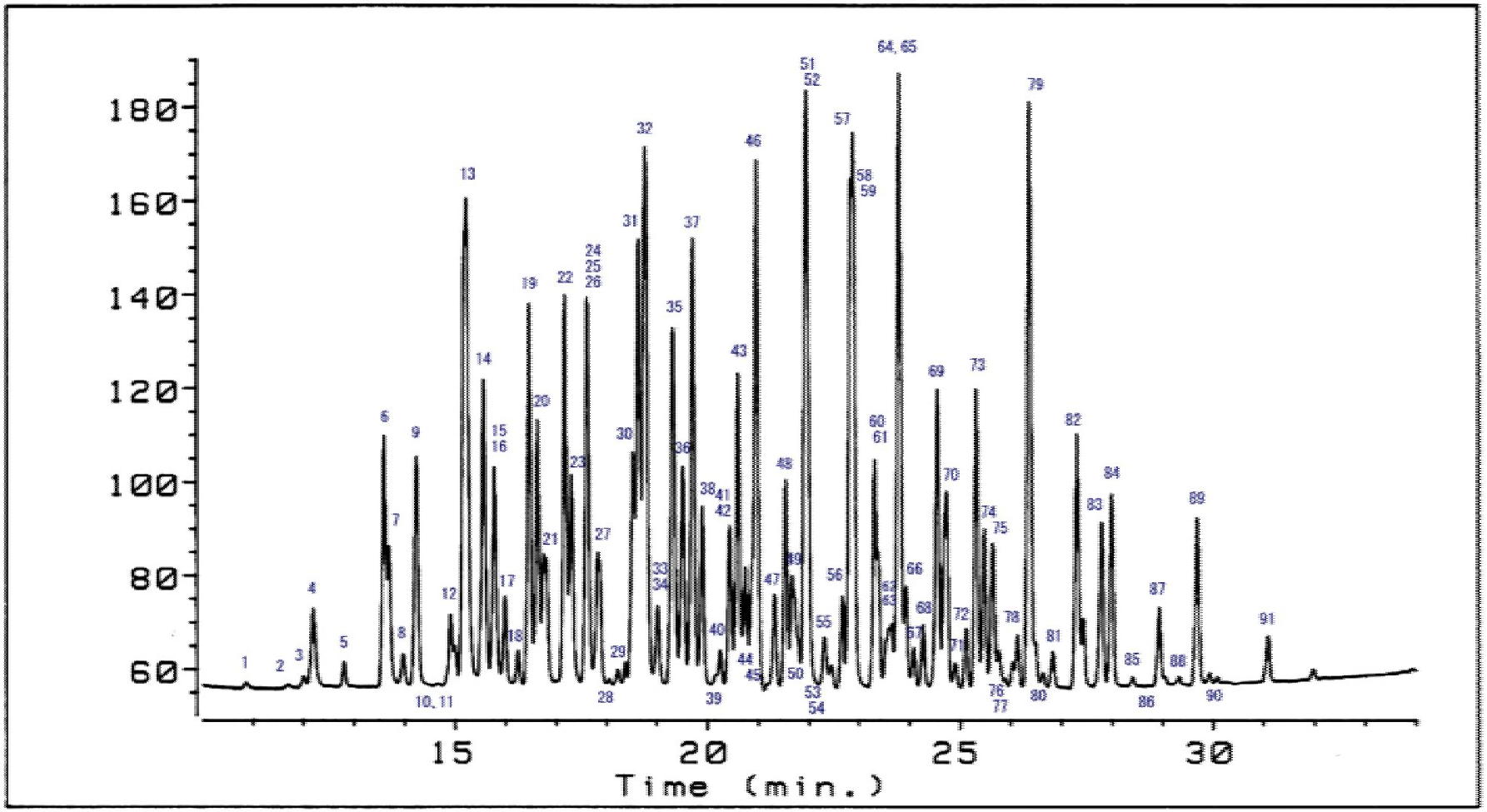


図 6.4－3　キャピラリーカラム（5%フェニルメチルシリコン）を用いたときのクロマトグラム

表 6.4－3　キャピラリーカラム（5%フェニルメチルシリコン）を用いたときの CB%　その 1

ﾋﾟｰｸ番号.	CB₀%	IUPAC No.	Structure
1	0.394	10　4	2.6/2.2’
2	0.064	9　7	2,5/2,4
3	0.255	6	2,3’
4	1.664	5　8	2,3/2,4’
5	0.228	19	2,2’,6
6	3.398	18	2,2’,5
7	1.465	17	2,2’,4
8	0.750	15 (0.462)　27 (0.288)	4,4’/2,3’,6
9	2.317	16　32	2,2’,3/2,4’,6
10	0.028	34　23	2’,3,5/2,3,5
11	0.038	29	2,4,5
12	1.064	26　25	2,3’,5/2,3’,4
13	8.986	28　31	2,4,4’/2,4’,5
14	3.707	33　21　20 (3.315) 53 (0.392)	2’,3,4/2,3,4/2,3,3’ 2,2’,5,6’
15	0.131	51	2,2’,4,6’
16	1.742	22	2,3,4’
17	0.402	45	2,2’,3,6
18	0.172	46　69	2,2’,3,6’/2,3’,4,6
19	3.132	52　43	2,2’,5,5’/2,2’3,5
20	1.600	49	2,2’,4,5’
21	1.122	48　75　47　65	2,2’,4,5/2,4,4’,6/2,2’,4,4’/2,3,5,6
22	2.328	35 (0.217) 44　59 (2.111)	3,3’,4 2,2’,3,5’/2,3,3’,6
23	0.616	42	2,2’,3,4’
24	1.833	37 (1.041) 72　71 (0.791)	3,4,4’ 2,3’5,5’/2,3’,4’,6
25	1.622	64　68　41	2,3,4’,6/2,3’4,5’/2,2’,3,4
26	0.044	103　96	2,2’,4,5’,6/2,2',3,6,6'
27	0.319	40	2,2’,3,3’
28	0.107	67	2,3’,4,5
29	0.120	63	2,3,4’,5
30	1.591	74 (1.508) 102　98 (0.083)	2,4,4’,5 2,2’,4,5,6’/2,2’,3’,4,6
31	5.833	70 (3.549) 95　121　88 (2.284)	2,3’,4’,5/ 2,2’,3,5’,6/2,3’,4,5’,6/2,2’,3,4,6
32	2.374	66　80	2,3’,4,4’/3,3’,5,5’
33	0.315	91	2,2’,3,4’,6
34	0.059	55	2,3,3’,4
35	2.489	56 (2.076)　92 (0.413)	2,3,3’,4’/2,2’,3,5,5’
36	0.630	84　90	2,2’,3,3’,6/2,2’,3,4’,5
37	3.021	101　89	2,2’,4,5,5’/2,2’,3,4,6’
38	0.973	99	2,2’,4,4’,5
39	0.059	119	2,3’,4,4’,6
40	0.115	83　108	2,2’,3,3’,5/2,3,3’,4,6
41	0.752	86　97	2,2’,3,4,5/2,2’,3’,4,5
42	0.077	117　111　116	2,3,4’,5,6/2,3,3’,5,5’/2,3,4,5,6
43	1.209	115　87	2,3,4,4’,6/2,2’,3,4,5’
44	0.415	85　120	2,2’,3,4,4’/2,3’,4,5,5’
45	0.716	136　154	2,2’,3,4,4’,5/2,2’,4,4’,5,6’
46	3.304	110	2,3,3’,4’,6
47	0.191	77	3,3’,4,4’
48	1.332	151 (1.011)　82 (0.320)	2,2’,3,5,5’,6/2,2’,3,3’,4

表 6.4－3　キャピラリーカラム（5%フェニルメチルシリコン）を用いたときの CB%　その 2

ﾋﾟｰｸ番号.	CB_0%	IUPAC No.	Structure
49	0.615	135 144	2,2',3,3',6,6'/2,2',3,4,5',6
50	0.042	147	2,2',3,4',5,6
51	3.504	107 (0.329)　124 (0.111)	2,3,3',4,5'/2',3,4,5,5'/
		109 123	2,3,3',4',5/2',3,4,4',5
		139 149 (3.063)	2,2',3,4,4',6/2,2',3,4',5',6
52	2.560	118 106	2,3',4,4',5/2,3,3',4,5
53	0.148	134 143	2,2',3,3',5,6'/2,2',3,4,5,6'
54	0.033	133	2,2',3,3',5,5'
55	0.166	114 (0.129)	2,3,4,4',5
		131 165 142 (0.037)	2,2',3,3',4,6/2,3,3',5,5',6/2,2',3,4,5,6
56	0.411	146 161	2,2',3,4',5,5'/2,3,3',4,5',6
57	3.778	153 168	2,2',4,4',5,5'/2,3',4,4',5',6
58	0.996	132	2,2',3,3',4,6'
59	1.073	105	2,3,3',4,4'
60	0.899	179	2,2',3,3',5,6,6'
61	0.818	141	2,2',3,4,5,5'
62	0.380	137 (0.126)　176 (0.254)	2,2',3,4,4',5'/2,2',3,3',4,6,6'
63	0.129	130	2,2',3,3',4,5'
64	1.115	164 163	2,3,3',4',5',6/2,3,3',4',5,6
65	2.962	138 160 158	2,2',3,4,4',5'/2,3,3',4,5,6/2,3,3',4,4',6
66	0.266	178	2,2',3,3',5,5',6
67	0.119	129	2,2',3,3',4,5
68	0.058	175	2,2',3,3',4,5',6
69	1.919	166 (0.098)	2,3,4,4',5,6
		187 182 (1.821)	2,2',3,4',5,5',6/2,2',3,4,4',5,6'
70	0.865	159 (0.036)　183 (0.829)	2,3,3',4,5,5'/2,2',3,4,4',5',6
71	0.373	128	2,2',3,3',4,4'
72	0.326	167 (0.130)　185 (0.197)	2,3',4,4',5,5'/2,2',3,4,5,5',6
73	1.407	174 181	2,2',3,3',4,5,6'/2,2',3,4,4',5,6
74	0.888	177 (0.695)　202 (0.193)	2,2',3,3',4',5,6/2,2',3,3',5,5',6,6'
75	0.306	171	2,2',3,3',4,4',6
76	0.572	156 (0.385)	2,3,3',4,4',5
		173 (0.029)	2,2',3,3',4,5,6
		201 (0.158)	2,2',3,3',4,5,6,6'
77	0.065	157	2,3,3',4,4',5'
78	0.231	172 (0.182)　197 (0.049)	2,2',3,3',4,5,5'/2,2',3,3',4,4',6,6'
79	3.302	180 193	2,2',3,4,4',5,5'/2,3,3',4',5,5',6
80	0.070	191	2,3,3',4,4',5',6
81	0.157	200	2,2',3,3',4,5,5',6'
82	1.280	170 190 (1.234)	2,2',3,3',4,4',5/2,3,3',4,4',5,6
		198 (0.046)	2,2',3,3',4,5,5',6
83	0.779	199	2,2',3,3',4,5',6,6'
84	0.945	196 203	2,2',3,3',4,4',5,6'/2,2',3,4,4',5,5',6
85	0.038	189	2,3,3',4,4',5,5'
86	0.044	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
87	0.291	195	2,2',3,3',4,4',5,6
88	0.036	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
89	0.719	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
90	0.046	205	2,3,3',4,4',5,5',6
91	0.165	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
	100.00		

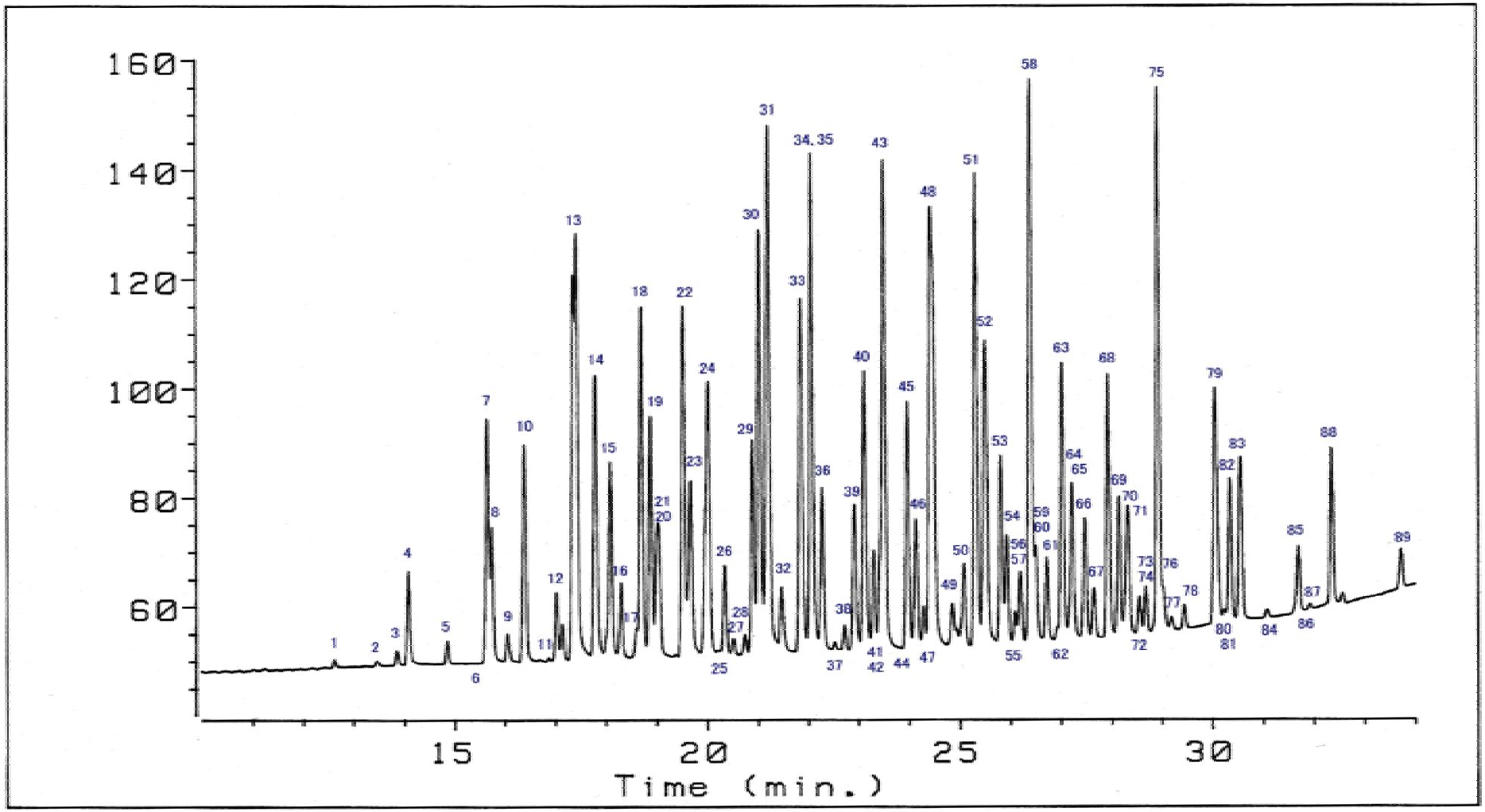


図 6.4－4　キャピラリーカラム（メチルシリコン）を用いたときのクロマトグラム

表 6.4－4　キャピラリーカラム（メチルシリコン）を用いたときの CB%　その 1

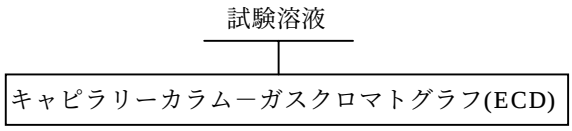
ピーク番号	CB_0%	IUPAC No.	Structure
1	0.404	10　4	2,6/2,2’
2	0.070	9　7	2,5/2,4
3	0.226	6	2,3’
4	1.696	5　8	2,3/2,4’
5	0.285	19	2,2’,6
6	0.019	13	3,4’
7	3.674	15 (0.705)　18 (2.969)	4,4’/2,2’,5
8	1.630	17	2,2’,4
9	0.292	27　24	2,3’,6/2,3,6
10	2.210	16　32	2,2’,3
11	0.031	29	2,4,5
12	1.033	26 (0.685)　25 (0.348)	2,3’,5/2,3’,4
13	8.946	31 (3.928)　28 (5.018)	2,4’,5/2,4,4’
14	3.735	21　33　20 (3.338) 53 (0.397)	2,3,4/2’,3,4/2,3,3’ 2,2’,5,6’
15	1.838	22 (1.711) 51 (0.126)	2,3,4’ 2,2’,4,6’
16	0.404	45	2,2’,3,6
17	0.161	46	2,2’,3,6’
18	3.055	52　69	2,2’,5,5’/2,3’4,6
19	1.620	49　43	2,2’,4,5’/2,2’3,5
20	0.492	47	2,2’,4,4’
21	0.706	75　48	2,4,4’,6/2,2’,4,5
22	1.948	44	2,2’,3,5’
23	1.872	37 (1.085) 42　59 (0.787)	3,4,4’ 2,2’,3,4’/2,3,3’,6
24	2.356	64　71　41　72	2,3,4’,6/2,3’,4’,6/2,2’,3,4/2,3',5,5'
25	0.036	103	2,2’,4,5’,6
26	0.311	40	2,2’,3,3’
27	0.094	67	2,3’,4,5
28	0.110	63	2,3,4’,5
29	1.412	74	2,4,4’,5
30	3.279	70	2,3’,4’,5
31	5.035	66　76 (2.475) 102　95　93(2.560)	2,3’,4,4’/2’,3,4,5 2,2’,4,5,6’/2,2',3,5',6/2,2’,3,5,6
32	0.421	55 (0.081)　91 (0.340)	2,3,3’,4/2,2’,3,4’,6
33	1.906	56　60	2,3,3’,4’/2,3,4,4’
34	1.092	92　89	2,2’,3,5,5’/2,2’,3,4,6’
35	3.238	90 101	2,2’,3,4’,5/2,2’,4,5,5’
36	1.041	99	2,2’,4,4’,5
37	0.009	119	2,3’,4,4’,6
38	0.123	83 112	2,2’,3,3’,5/2,3,3',5,6
39	0.755	86　97	2,2’,3,4,5/2,2’,3’,4,5
40	1.408	81 (0.096) 117　87 125 (1.312)	3,4,4’,5 2,3,4’,5,6/2,2’,3,4,5’/2’,3,4,5,6’
41	0.462	85 111	2,2’,3,4,4’/2,3,3',5,5'
42	0.748	136	2,2’,3,4,4’,5
43	3.415	110	2,3,3’,4’,6
44	0.297	82	2,2’,3,3’,4
45	1.091	151	2,2’,3,5,5’,6
46	0.829	124 (0.165) 135 144 147 (0.664)	2’,3,4,5,5’ 2,2’,3,3’,6,6’/2,2’,3,4,5’,6/2,2’,3,4’,5,6

表 6.4－4　キャピラリーカラム（メチルシリコン）を用いたときの CB%　その 2

ﾋﾟｰｸ番号	CB_0%	IUPAC No.	Structure
47	0.184	123	2’,3,4,4’,5
48	6.157	118 (2.873)	2,3’,4,4’,5
		149 139 (3.284)	2,2’,3,4’,5’,6/2,2’,3,4,4’,6
49	0.249	114 (0.099)	2,3,4,4’,5
		134 143 (0.150)	2,2’,3,3’,5,6’/2,2',3,4,5,6'
50	0.410	146	2,2’,3,4’,5,5’
51	2.123	105 (1.147)	2,3,3’,4,4’
		132 161 (0.976)	2,2’,3,3’,4,6’/2,3,3’,4,5’,6
52	3.923	153	2,2’,4,4’,5,5’
53	0.811	141	2,2’,3,4,5,5’
54	0.938	179	2,2’,3,3’,5,6,6’
55	0.110	137	2,2’,3,4,4’,5’
56	0.153	130	2,2’,3,3’,4,5’
57	0.258	176	2,2’,3,3’,4,6,6’
58	3.605	164 138 163	2,3,3’,4’,5’,6/2,2’,3,4,4’,5’/2,3,3’,4’,5,6
59	0.427	158	2,3,3’,4,4’,6
60	0.109	129	2,2’,3,3’,4,5
61	0.302	159 (0.042)　178 (0.260)	2,3,3’,4,5,5’/2,2’,3,3’,5,5’,6
62	0.049	175	2,2’,3,3’,4,5’,6
63	1.925	166 (0.145)　187 (1.780)	2,3,4,4’,5,6/2,2’,3,4’,5,5’,6
64	0.375	128	2,2’,3,3’,4,4’
65	0.802	183	2,2’,3,4,4’,5’,6
66	0.126	167	2,3’,4,4’,5,5’
67	0.181	185	2,2’,3,4,5,5’,6
68	1.353	174	2,2’,3,3’,4,5,6’
69	0.684	177	2,2’,3,3’,4’,5,6
70	0.618	156 (0.334)　171 (0.284)	2,3,3’,4,4’,5/2,2’,3,3’,4,4’,6
71	0.324	157 (0.110)　202 (0.213)	2,3,3’,4,4’,5’/2,2’,3,3’,5,5’,6,6’
72	0.170	201	2,2’,3,3’,4,5,6,6’
73	0.166	172	2,2’,3,3’,4,5,5’
74	0.052	197	2,2’,3,3’,4,4’,6,6’
75	2.973	180	2,2’,3,4,4’,5,5’
76	0.163	193	2,3,3’,4’,5,5’,6
77	0.056	191	2,3,3’,4,4’,5’,6
78	0.166	200	2,2’,3,3’,4,5,5’,6’
79	0.957	170	2,2’,3,3’,4,4’,5
80	0.277	190	2,3,3’,4,4’,5,6
81	0.030	198	2,2’,3,3’,4,5,5’,6
82	0.850	199	2,2’,3,3’,4,5’,6,6’
83	0.941	196 203	2,2’,3,3’,4,4’,5,6’/2,2’,3,4,4’,5,5’,6
84	0.039	189	2,3,3’,4,4’,5,5’
85	0.269	195	2,2’,3,3’,4,4’,5,6
86	0.045	208	2,2’,3,3’,4,5,5’,6,6’
87	0.035	207	2,2’,3,3’,4,4’,5,6,6’
88	0.654	194	2,2’,3,3’,4,4’,5,5’
89	0.149	206	2,2’,3,3’,4,4’,5,5’,6
	100.00		

(6)　分析フローシート

前処理の分析フローは、6.4.1(6)a)を参照、測定法のフローは次のとおり。



ガスクロマトグラフ分析条件等

カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン
(内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm)
カラム温度：60 ℃ (2min) → 20 ℃ /min) → 160 ℃ → (5℃/min)→300℃ (5min)
注入口温度：250℃
検出器温度：280℃
キャリヤガス：ヘリウム
試料導入法：スプリットレス方式
検出器：ECD

6.4.3　キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ四重極型質量分析計で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと (1)。

a)　**水：**6.4.1(2)a)による。

b)　**ヘキサン：**6.4.1(2)b)による。

c)　**エタノール：**6.4.1(2)c)による。

d)　**無水硫酸ナトリウム：**6.4.1(2)d)による。

e)　**水酸化カリウム：**6.4.1(2)e)による。

f)　**銅粉または銅チップ：**6.4.1(2)f)による。

g)　**水酸化カリウムのエタノール溶液：**6.4.1(2)g)による。

h)　**硫酸：**6.4.1(2)h)による。

i)　**硝酸銀：**6.4.1(2)i)による。

j)　**シリカゲル：**6.4.1(2)j)による。

k)　**PCB 標準液の調製（GC/MS 測定用）：**表 6.4－5、表 6.4－6 に対象物質、表 6.4－7 にサロゲート物質を示す。サロゲート物質は各塩素数１つずつ選定すれば、表 6.4－7 に示す以外の物質でもよい。対象物質及びサロゲート物質が溶液以外の場合は、0.010g を正確にはかり取り、ヘキサンを加えて正確に 100mL とし、100μg/mL の標準原液を調製する。次に、標準原液をヘキサンで適宜希釈混合して所定の濃度の混合標準液を作成する。これと市販の混合標準液を更に混合して最終混合標準液を調製する (2)。全ての標準原液及び標準液は、暗所－20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

l)　**ヘリウム**

m)　**シリンジスパイク：**多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物（ペリレン－d_{12}）。光分解するので保存には留意する。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2)　試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

表 6.4－5　対象物質（PCB）Wellington Laboratories の BP-WD に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
2－Chlorobiphenyl	1
4－Chlorobiphenyl	3
2,6－Dichlorobiphenyl	10
4,4’－Dichlorobiphenyl	15
2,2’,6－Trichlorobiphenyl	19
3,4,4’－Trichlorobiphenyl	37
2,2’,6,6’－Tetrachlorobiphenyl	54
3,3’,4,4’－Tetrachlorobiphenyl	77
2,2’,4,6,6’－Pentachlorobiphenyl	104
3,3’,4,4’,5－Pentachlorobiphenyl	126
2,2’,4,4’,6,6’－Hexachlorobiphenyl	155
3,3’,4,4’,5,5’－Hexachlorobiphenyl	169
2,2’,3,4’,5,6,6’－Heptachlorobiphenyl	188
2,2’,3,4,4’,5,5’－Heptachlorobiphenyl	189
2,2’,3,3’,4,4’,5,5’－Octachlorobiphenyl	202
2,3,3’,4,4’,5,5’,6－Octachlorobiphenyl	205
2,2’,3,3’,4,4’,5,5’,6－Nonachlorobiphenyl	206
2,2’,3,3’,4,5,5’,6,6’－Nonachlorobiphenyl	208
2,2’,3,3’,4,4’,5,5’,6,6’－Decachlorobiphenyl	209

表 6.4－6　対象物質（PCB）Wellington Laboratories の BP-MS に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74 ,77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

表 6.4－7　サロゲート物質（PCB）

PCB Congener	IUPAC No.
4－Chloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	3
4,4'－Dichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	15
2,4',5－Trichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	31
2,2',5,5'－Tetrachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	52
2,3',4,4',5－Pentachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	118
2,2',4,4',5,5'－Hexachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5'－Heptachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5'－Octachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6－Nonachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'－Decachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl	209

(3)　器具及び装置 (3)

a)　還流冷却器

b)　フラスコ：6.4.1(3)b)による。

c)　減圧ろ過装置

d)　振とう器

e)　濃縮器：6.4.1(3)e)による。

f)　分液ロート

g)　シリカゲルカラムクロマトグラフ管：6.4.1(3)g)による。

h)　マイクロシリンジ：6.4.1(3)h)による。

i)　ガスクロマトグラフ (4)**（キャピラリーカラム）：**6.4.2(2)i)による。

j)　質量分析計(四重極型)

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70 V

注(3)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(4)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.1(4)の操作で、試料採取後、サロゲート物質(10～100ng)を添加し、以後 6.4.1(4)の操作を行う。

(5)　測定 (5)

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン等

内径 0.25mm、長さ 30m、液層膜厚 0.25μm

カラム温度：60℃(2min)→(20℃/min)→160℃→(5℃/min)→300℃ (5min)

注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式(90sec)
キャリアーガス：ヘリウム

② 質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧：70V
イオン源温度：280℃
検出法：SIM 検出法

ＭＳに質量校正用標準物質（ＰＦＴＢＡまたはＰＦＫ）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う．質量校正結果は測定結果とともに保存する。

③ 対象物質の測定イオン

表 6.4－8　対象物質の測定イオン (6)

対象物質	定量イオン	確認イオン
塩化ビフェニル	188.0	190.0,152.0
二塩化ビフェニル	222.0	224.0,152.0
三塩化ビフェニル	256.0	258.0,186.0
四塩化ビフェニル	289.9	291.9,293.9
五塩化ビフェニル	325.9	323.9,327.9
六塩化ビフェニル	359.8	361.8,357.8
七塩化ビフェニル	393.8	395.8,397.8
八塩化ビフェニル	429.8	427.8,431.8
九塩化ビフェニル	461.7	463.7,465.7
十塩化ビフェニル	497.7	499.7,495.7

表 6.4－9　サロゲート物質の測定イオン (7)

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
塩化ビフェニル (4－Chloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	200.1	202.1
二塩化ビフェニル (4,4'－Dichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	234.0	236.0
三塩化ビフェニル (2,4',5－Trichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	268.0	270.0
四塩化ビフェニル (2,2',5,5'－Tetrachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	302.0	304.0
五塩化ビフェニル (2,3',4,4',5－Pentachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	335.9	337.9
六塩化ビフェニル (2,2',4,4',5,5'－Hexachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	371.9	373.9
七塩化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5'－Heptachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	405.8	407.8
八塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5'－Octachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	439.8	441.8
九塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6－Nonachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	473.8	475.8
十塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'－Decachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	509.7	511.7

シリンジスパイクの測定イオン

ペリレン d_{12}：264.2

b)　検量線

感度係数法(RF)により試料を定量する。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上の標準液 1～2μL を測定し、次式から RF を求める。RF の相対標準偏差が、15%以下の場合は、平均 RF を用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の中間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら、平均 RF をそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は、全ての標準液を測定し直して新たな平均 RF を求めて試料の定量を行う。

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

ここで、 As：対象物質の測定イオンのピークの面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：検量線標準液中のサロゲート物質量（ng）

Cs：検量線標準液中の対象物質量（ng）

c)　試料の測定

GC/MS 性能評価、SIM の感度確認及び RF 確認後、測定用試験溶液 1～2μL を GC に注入して測定を行う(8)。測定時 8 時間毎に検量線の中間濃度の標準液を測定し、その RF が平均 RF の±15%以内であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、RF を確認して測定を再開する。

d)　同定

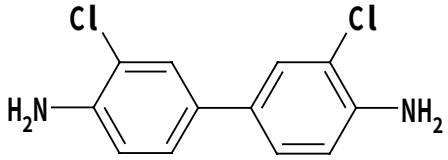
①　PCB の同定（工業的に利用された PCB のパターンが見られる場合）

表 6.4－5 及び表 6.4－6 に示した PCB 溶出 window 決定混合物(5% phenyl methyl siloxane)は、PCB の IUPAC 番号#1、#3、#10、#15、#19、#37、#54、#77、#104、#126、#155、#169、#188、#189、#202、#205、#206、#208、#209 の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は、GC カラムとして、5% phenyl methyl siloxane を用いて測定した場合の、各塩化物の中で最初と最後に溶出する異性体のリストである。4 塩化物を例に上げると、4 個ともオルト位に塩素が置換した 2,2',6,6'－異性体(IUPAC 番号: #54)と、コプラナ PCB として有名な、オルト位に塩素を持たない 3,3',4,4'－異性体(IUPAC 番号 :#77)が、GC クロマト上では最初と最後のピークとなる。従って、クロマトグラムの最初と最後の PCB 異性体溶出ウインドウの外側に存在するピークは、定量するべきピークではない。PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。PCB 異性体は、高塩素化 PCB と溶出範囲が重複するため、同定時には塩素が脱離したフラグメントイオン(M－70)に注意する。

②　特定の PCB が見られる場合

①で「PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。」としている。この条件を満たし定量すると、底質や浸出水中から極端に高い値を示す異性体が検出される場合がある。2 塩化物の PCB で、IUPAC 番号#11 であるが高く検出される場合がある。これは 3,3'-ジクロロベンジジン由来により、生じる異性体（3,3'-ジクロロビフェニル）と見られる。3,3'-ジクロロビフェニルは PCB の製品にはほとんど含まれておらず、ガスクロマトグラフによる測定では、保持時間が微妙に異なるため、定量されていないことが多い。

この異性体が全 PCB に対して極端に高い値に検出された場合には、別途 IUPAC 番号#11 の標準品を用いて、同定・定量すべきである。可能であれば、混合標準液として、調製しておくことが望ましい。その他、同定・定量方法は、他の異性体と同様である。



3,3'-ジクロロベンジジン

③　サロゲート物質の同定

定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。

e)　定量

本分析法では、次の方法で塩素数毎の PCB 濃度及び総 PCB 濃度を求める。

同一塩素数の PCB の定量イオン（通常分子イオン）のイオン強度に大きな差がないとして，標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均 RF を用いて、その塩素数の PCB 濃度を計算する。具体的には表 6.4－6 に示した Wellington Laboratories の BP-MS を用いて、BP-MS に含まれる各塩素数毎の平均 RF を用いて同一塩素数をもつ異性体の濃度を求める。

f)　計算法

RF を用いて、次式から検出量(ng)を求める。

$$検出量(ng) = \frac{As \times Cis}{Ais \times RF}$$

ここで、 As：対象物質の測定イオンのピーク面積
Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積
Cis：試料に添加したサロゲート物質量(ng)

$$濃度(\mu g / kg) = \frac{検出量(ng)}{W(g)}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(5) 四重極型 MS での測定を基本とするが、妨害を受けて正確な測定ができない場合は、高分解能ＭＳを使用するか、妨害がなくなるまでクリーンアップを行う。

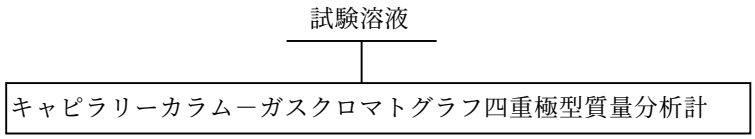
注(6) 定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

注(7) 試料中に七～十塩化ビフェニルが大量に含まれてサロゲートの測定を妨害する場合は、サロゲート物質の測定イオンを変更すること。

注(8) 試料間の汚染を防止するため、高濃度の試料測定後は溶媒を測定するなどして、前試料の影響が無いことを確認する。

(6)　分析フローシート

前処理の分析フローは、6.4.1(6)a)を参照、測定法のフローは次のとおり。



ガスクロマトグラフ分析条件等

GC
カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン
(内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm)
カラム温度：70℃(2min)-30℃/min-170℃-5℃/min-300℃(10min)
注入口温度：250℃
キャリヤガス：ヘリウム
試料導入法：スプリットレス方式(90 秒)
MS
イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧：70V
イオン源温度：280℃
検出法：SIM 検出法

6.4.4　キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能型質量分析計で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと [(1)]。

a)　**水：**6.4.1(2)a)による。
b)　**ヘキサン：**6.4.1(2)b)による。
c)　**エタノール：**6.4.1(2)c)による。
d)　**無水硫酸ナトリウム：**6.4.1(2)d)による。
e)　**水酸化カリウム：**6.4.1(2)e)による。
f)　**銅粉または銅チップ：**6.4.1(2)f)による。
g)　**水酸化カリウムのエタノール溶液：**6.4.1(2)g)による。
h)　**硫酸：**6.4.1(2)h)による。
i)　**硝酸銀：**6.4.1(2)i)による。
j)　**シリカゲル：**6.4.1(2)j)による。
k)　**PCB 標準液の調製（GC/MS 測定用）：**6.4.3(2)k)による。
l)　**ヘリウム**
m)　**シリンジスパイク：**6.4.3(2)m)による。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

(3)　器具及び装置 [(2)]

a)　**還流冷却器**
b)　**フラスコ：**6.4.1(2)b)による。
c)　**減圧ろ過装置**
d)　**振とう器**
e)　**濃縮器：**6.4.1(2)e)による。
f)　**分液ロート**
g)　**シリカゲルカラムクロマトグラフ管：**6.4.1(2)g)による。
h)　**マイクロシリンジ：**6.4.1(2)h)による。
i)　**ガスクロマトグラフ [(3)]（キャピラリーカラム）：**6.4.2(2)i)による。
j)　**質量分析計(高分解能型)**

高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計（HRGC/HRMS）を用いる場合、質量分析計の質量分離方式は二重収束型とする。

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出器（MS）：イオン源は、温度を 160～300℃に保つことができ、電子衝撃イオン化法（Electron Ionization:以後 EI 法）が可能で、イオン化電圧を 25～70eV 程度に制御可能なもの。検出法として選択イオン検出法（Selected Ion Monitoring;以後 SIM 法）が可能であり、必要な測定質量数のチャンネル数と感度の関係から考えて SIM 法における周期を最大１秒以下にできるもの。

注(2)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(3)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.1(4)の操作で、試料採取後、サロゲート物質(10～100ng)を添加し、以後 6.4.1(4)の操作を行う。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン等
　内径 0.20mm、長さ 25m、液相膜厚 0.33μm
カラム温度：130℃(1min)→(20℃/min)→220℃→(5℃/min)→300℃(保持)
注入口温度：280℃
試料導入法：スプリットレス方式(60～90sec)

②　質量分析計(MS)

分解能：10,000 以上(10%谷)
イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧：25～70eV
イオン化電流：500～1000μA
イオン源温度：280～300℃キャリアーガス：ヘリウム(25psi)
検出法：ロックマス方式による SIM 検出法

③　対象物質等の測定イオン

表 6.4－10　ロックマス質量数

ロックマス１	168.9888	ロックマス３	318.9792
ロックマス２	230.9856	ロックマス４	442.9729

表 6.4－11　対象物質の測定イオン

対象物質	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0364
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9974
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9587
四塩化ビフェニル	289.9224	291.9195
五塩化ビフェニル	323.8834	325.8805
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996
八塩化ビフェニル	427.7636	429.7606
九塩化ビフェニル	461.7246	463.7216
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6797

表 6.4－12　サロゲート物質の測定イオン

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル (4－Chloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル (4,4'－Dichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル (2,4',5－Trichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル (2,2',5,5'－Tetrachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	301.9626	303.9597
五塩化ビフェニル (2,3',4,4',5－Pentachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	335.9237	337.9207
六塩化ビフェニル (2,2',4,4',5,5'－Hexachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5'－Heptachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5'－Octachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	439.8038	441.8008
九塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6－Nonachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	473.7648	475.7619
十塩化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'－Decachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl)	509.7229	511.7199

シリンジスパイクの測定イオン

ペリレン d_{12}：264.169

④　質量数校正

質量分析計に質量校正用標準物質(PFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マススペクトルパターン、分解能(10,000 以上、10%谷)等を測定目的に応じて所定の値に校正[4]する．質量校正結果を測定結果と共に保存する．

b)　検量線

6.4.3(5)b)による。

c)　試料の測定

6.4.3(5) c)による。

d)　同定

①　PCB の同定

6.4.3(5) d)①による。

②　サロゲート物質の同定

6.4.3(5) d)②による。

e)　定量

6.4.3(5) e)による。

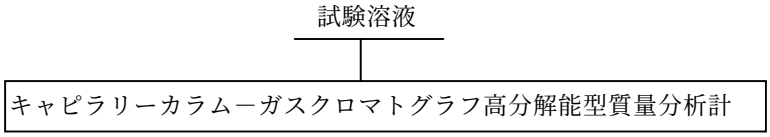
f)　計算法

6.4.3(5) f)による。

注(4) ロックマスに使用する PFK の質量数における分解能のみでなく、測定する全質量数の範囲における分解能を確認すること。また、実際の測定質量数における加速電圧における分解能も確認すること。

(6)　分析フローシート

前処理の分析フローは、6.4.1(6)a)を参照、測定法のフローは次のとおり。



ガスクロマトグラフ分析条件等

GC
カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン
(内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm)
カラム温度：130℃(1min)-20℃/min-220℃-5℃/min-300℃
注入口温度：280℃
キャリヤガス：ヘリウム
試料導入法：スプリットレス方式(90 秒)
MS
分解能：10,000 以上(10%谷)
イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
イオン化電圧：25～70V
イオン化電流：500～1000μA
イオン源温度：280～300℃
検出法：ロックマス方式による SIM 検出法

6.5　有機スズ（TBT、TPT）

本分析方法は、有機スズ化合物について記述したものである。

ここで、有機スズ化合物とは、次に挙げる物質を示す。

トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物

(1)　測定方法の概要

試料に同位体標識した有機スズ化合物または塩化トリペンチルスズをサロゲート物質として添加後､塩酸酸性メタノール－酢酸エチル混合溶媒で抽出し､更に酢酸エチル－ヘキサンで再抽出後、陰イオン及び陽イオン交換樹脂を用いてクリーンアップを行う。更に臭化プロピルマグネシウムでプロピル化を行いガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）またはガスクロマトグラフ/炎光光度型検出器（GC/FPD）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**

b)　**ヘキサン：**残留農薬試験用

c)　**アセトン：**残留農薬試験用

d)　**メタノール：**残留農薬試験用

e)　**エーテル：**残留農薬試験用

f)　**酢酸エチル：**残留農薬試験用

g)　**シクロヘキサン：**試薬特級以上で、有機スズ化合物の保持時間に相当する位置にピークを生じないもの。

h)　**硫酸、塩酸：**試薬特級以上のもの

i)　**塩化ナトリウム：**試薬特級

j)　**硫酸ナトリウム：**試薬特級またはＰＣＢ分析用

k)　**臭化プロピルマグネシウム(1)：**2mol/L　臭化プロピルマグネシウムテトラヒドロフラン溶液

l)　**陰イオン交換樹脂：**市販カートリッジタイプのもの(2)。使用する直前に 0.2mol/L NaOH 10mL、精製水 20mL、エタノール 20mL を流して調整する。

m)　**陽イオン交換樹脂：**市販カートリッジタイプのもの(3)。使用する直前に 1mol/L HCl 10mL、精製水 20mL、エタノール 20mL を流して調整する。

n)　**フロリジルミニカラム：**内径 10mm、長さ 25mm のカラムにカラムクロマトグラフィ用合成ケイ酸マグネシウム 0.9g を充填したもの、またはこれと同等の性能を有するもの(4)。

o)　**トリブチルスズ化合物標準品：**トリブチルスズクロリドを 99%以上含むもの。

p)　**トリフェニルスズ化合物標準品：**トリフェニルスズクロリドを 99%以上含むもの。

q)　**トリブチルスズクロリド－d_{27} 標準品(5)：**トリブチルスズクロリド－d_{27} を 99%以上含むもの。

r)　**トリフェニルスズクロリド－d_{15} 標準品：**トリフェニルスズクロリド－d_{15} を 99%以上含むもの。

s)　**テトラブチルスズ－d_{36} 標準品：**テトラブチルスズ－d_{36} を 99%以上含むもの。

t)　**混合標準液：**トリブチルスズクロリド及びトリフェニルスズクロリドをそれぞれ 0.01g 正確にはかり取り、ヘキサンでそれぞれ正確に 100mL とし(6)、100μg/mL の標準液を調製する。100μg/mL の標準液からそれぞれ 1mL を正確に分取し、ヘキサンで 10mL として有機スズ化合物（塩化物）10μg/mL を含む混合標準液を作成する。混合標準液をヘキサンで希釈し、10μg/mL、1μg/mL 及び 0.1μg/mL の混合標準液とする(7)。

u)　**サロゲート混合溶液：**トリブチルスズクロリド－d_{27} 及びトリフェニルスズクロリド－d_{15} をそれぞれ 0.01g 正確にはかり取り、ヘキサンでそれぞれ正確に 100mL とし、100μg/mL のサロゲート標準液を調製する。100μg/mL のサロゲート標準液からそれぞれ 1mL を正確に分取

し、ヘキサンで 10mL としてサロゲート物質 10μg/mL を含む混合溶液を作成する。サロゲート混合溶液をアセトンで 100 倍希釈し、0.1μg/mL の混合溶液とする。

v)　内標準液：テトラブチルスズ－d_{36} を 0.01g 正確にはかり取り、ヘキサンで正確に 100mL とし、100μg/mL の内標準液を調製する。100μg/mL の内部標準液から 1mL を正確に分取し、ヘキサンで 10mL として内標準物質 10μg/mL を含む溶液を作成する。溶液から 1mL を正確に分取し、ヘキサンで 10mL として 1μg/mL の溶液とする。

注(1)　臭化プロピルマグネシウムは、開封後 1 ヶ月以内に使用しなければならない。空気中の水分により分解するおそれがある。

注(2)　例えば、ボンドエリュート JR SAX、アクセル QMA、MCI GEL CP08P など（備考 1)。イオン交換樹脂の種類により回収率に差が出る場合があるため、事前に回収率を確認しておく。

注(3)　例えば、ボンドエリュート JR SCX、TOYOPAK IC－SP など（備考 1)。イオン交換樹脂の種類により回収率に差が出る場合があるため、事前に回収率を確認しておく。

注(4)　例えば、Sep－Pak Florisil、ボンドエリュート FL など（備考 1)。

注(5)　トリペンチルスズクロリド標準品（本品は、トリペンチルスズクロリドを 99%以上含む）をサロゲート物質としてもよいが、トリフェニルスズ化合物との類似性は、同位体標識化合物より劣るので注意が必要である。

注(6)　混合すると組成が変化するおそれがあるため、100μg/mL の標準液は別々に調製する。

注(7)　混合標準液は使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　振とう機

b)　分液ロート

c)　濃縮器：ロータリーエバポレーター

d)　ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム(8)：内径 0.25～0.3mm、長さ 30m 溶融シリカ製の管の内壁に 5%フェニルメチルポリシロキサンを 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～300℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～300℃に制御できるもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス方式により、200～300℃に制御できるもの。

②　質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

e)　炎光光度型検出器付ガスクロマトグラフ

①　ガスクロマトグラフ（GC）

d)①による。

② 炎光光度型検出器(FPD)

スズ用フィルター付を装着し、水素ガス及び空気の流量を最適条件になるように調整する。

注(8) 例えば、J&W DB－5・DB－5ms、Restek Rtx－5、HP HP－5ms、Supleco SPB－5、SGE BPX－5 等がある（備考 1)。

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① 試料 10g を遠沈管にはかり取り、0.1μg/mL サロゲート混合溶液 100μL(9)を加えて十分混合する。

② 1mol/L 塩酸含有メタノールを含む酢酸エチル溶液(50vol%) 70mL を加えて 30 分間振とう抽出する。その後、吸引ろ過装置を用い吸引ろ過する(10)。

③ 遠沈管を 1mol/L 塩酸含有メタノールを含む酢酸エチル溶液(50vol%) 30mL で洗浄し、吸引ろ過して残渣を洗浄する。

④ ろ液を合わせて分液ロートに入れ、10%塩化ナトリウム溶液 100mL と酢酸エチルを含むヘキサン溶液(60vol%) 50mL を加え 5 分間振とう抽出する。

⑤ ④の抽出操作を、別の酢酸エチルを含むヘキサン溶液(60vol%) 30mL を用いて繰り返す。有機溶媒層を分液ロートに合わせ、ヘキサン 150mL を加えて 20 分以上放置して、生じた水層を除く(11)。

⑥ これに 10%塩化ナトリウム溶液 100mL を加えて有機溶媒層を振とう洗浄する。この洗浄操作を水層の pH が中性になるまで繰り返す(12)。

⑦ 洗浄後、有機溶媒層を硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮器を用いて 40℃以下で約 1mL まで濃縮し、更に窒素ガスを穏やかに吹き付け溶媒を除去する。

⑧ 残留物をエタノール 10mL で溶解し、あらかじめ調整済みの陰イオン交換カラムと陽イオン交換カラムを直列に接続したカラム（上が陰イオン交換カラム）に 1mL/min の速度で流し入れる。

⑨ エタノール 20mL でカラムを洗浄後、陰イオン交換カラムを取り除く。

⑩ 1mol/L 塩酸含有メタノール 15mL を陽イオン交換カラムに通し、有機スズを溶出する。

⑪ 溶出液を分液ロートに受け、これに水 30mL とヘキサンを含むシクロヘキサン溶液(50vol%) 5mL を加えて 5 分間振とう抽出する。ヘキサンを含むシクロヘキサン溶液(50vol%) 5mL を用いて再度抽出する。

⑫ 有機溶媒層をナス型フラスコに合わせ、濃縮器を用いて 40℃以下で約 5mL まで濃縮した後、共栓付遠沈管に移し、窒素ガスを穏やかに吹き付けて約 1mL まで濃縮して、プロピル化用試料溶液とする。

b) プロピル化

① プロピル化用試料溶液に臭化プロピルマグネシウム溶液 1mL を加えて軽く振り混ぜて、室温で 30 分間放置する。

② 0.5mol/L 硫酸 10mL を氷冷しながら徐々に加えて、分液ロートに移し、メタノール 10mL 及び水 10mL を加える。これをエーテルを含むヘキサン溶液(5vol%) 2.5mL で 2 回抽出する。

③ 抽出液を水 10mL で 2 回洗浄した後、硫酸ナトリウムで脱水する。

④ あらかじめヘキサン 10mL を通して洗浄したフロリジルミニカラムに、③の試験液を負荷する。

⑤ エーテルを含むヘキサン溶液(5vol%) 10mL で溶出させて共栓付試験管に受ける(13)。溶出液に窒素ガスを吹き付けて 0.2mL まで濃縮する。

⑥ 1μg/mL の内標準液を正確に 20μL 添加して試験溶液とする。

c)　空試験溶液の作製

試料と同量の精製水を用いて、試料と同時に a)と b)の操作を行い空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(9)　この添加量は、試料中濃度に換算すると 1μg/kg に相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度が分かっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加してもよいが、この場合、検量線作成標準液の添加量も変更する必要がある。

注(10) 吸引ろ過が困難な場合は、遠心分離する。

注(11) 酢酸エチルの含量が高く硫酸ナトリウムでは脱水が困難なため、ヘキサンを加えて疎水性を増し脱水可能とする。

注(12) 酢酸エチルが加水分解して生成した酢酸が残ると、陽イオン交換樹脂での回収率が低下するため、水洗を十分に（4 回程度）行う。

注(13) フロリジルカラムクリーンアップは、ＧＣ分析を妨害する物質がない場合は省略できる。

(5)　測定操作

a)　測定条件

GC/MS、GC の分析条件の設定を行う。GC/MS、GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ／質量分析計

ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン **(8)**
　内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm
カラム温度：60℃(2min)→(5～20℃/min)→300℃(2min)**(14)**
キャリヤーガス：ヘリウム、流量 1mL/分（定流量モード）
試料導入法： スプレットレス方式（60sec）
注入口温度：290℃

質量分析計(MS)

インターフェース温度：280℃
イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
電子加速電圧：70V
イオン源温度：250℃
検出法：SIM 検出法
感度：有機スズ化合物の 5pg から誘導されるプロピル体が十分に確認できるように感度を調整する。
測定質量数**(15)**：

[対象物質]	プロピルトリブチルスズ	277(275)
	プロピルトリフェニルスズ	351(349)
[サロゲート物質]	プロピルトリブチルスズ－d_{27}	295(293)
	プロピルトリフェニルスズ－d_{15}	366(364)
[内部標準物質]	テトラブチルスズ－d_{36}	318(316)

ＭＳに質量校正用標準物質（ＰＦＴＢＡまたはＰＦＫ）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

注(14) 例えば、60℃(2min)→(20℃/min)→130℃→(10℃/min)→210℃→(5℃/min)→260℃

→(10℃/min)→300℃(2min)。

注(15) （　）は確認用イオン。

② 炎光光度型検出器付ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフ(GC)

①のガスクロマトグラフによる。(16)

炎光光度型検出器（FPD）

スズ用フィルター付を装着し、水素ガス及び空気の流量を至適条件になるように調整する。

検出器温度：300℃

感度：有機スズ化合物の 50pg から誘導されるプロピル体が十分に確認できるように感度を調整する。

b) 検量線

① 100mL のナス型フラスコに対象物質の 10μg/mL、1μg/mL 及び 0.1μg/mL の混合標準液を用いて対象物質を段階的に 0.01～5μg の範囲で添加する。

② それぞれのナス型フラスコに 10μg/mL のサロゲート混合溶液を 0.05mL（各 0.5μg）ずつ添加した後、ヘキサンで 1mL とする。

③ 次に臭化プロピルマグネシウム溶液 1mL を加えてプロピル化を行い、0.5 mol/L 硫酸 10mL、メタノール 10mL 及び精製水 10mL を加えて処理した後、ヘキサン 4mL で 2 回抽出する。

④ 抽出液を合わせて脱水後、10μg/mL の内標準混合液 100μL（各 1μg）を正確に添加し、ヘキサンで 10mL 定容とする(17)。

⑤ この溶液 1μL(18)をガスクロマトグラフに注入し、TBT は TBT－d_{27} とのピーク面積比、TPT は TPT－d_{15} とのピーク面積比を用いて横軸に対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を、縦軸にはピーク面積比をとり、検量線を作成する。

⑥ GC－FPD による測定にあっては、ピーク面積比の代わりにピーク高比を用いてもよい。

注(16) FPD による測定では、測定対象物質とサロゲート物質との分離可能な条件とする。

注(17) 試料に対して 0.02～10μg/kg に相当する。

注(18) FPD による測定においてガスクロマトグラフへの注入量を増加させることによってのみ所定の感度が得られる場合は、ガスクロマトグラフへの注入量を増やしてもよい。

c) 試料の測定

検量線と同様に試験溶液（1μL）をガスクロマトグラフに注入し、対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から、検量線により対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を求める。

d) 同定、定量及び計算

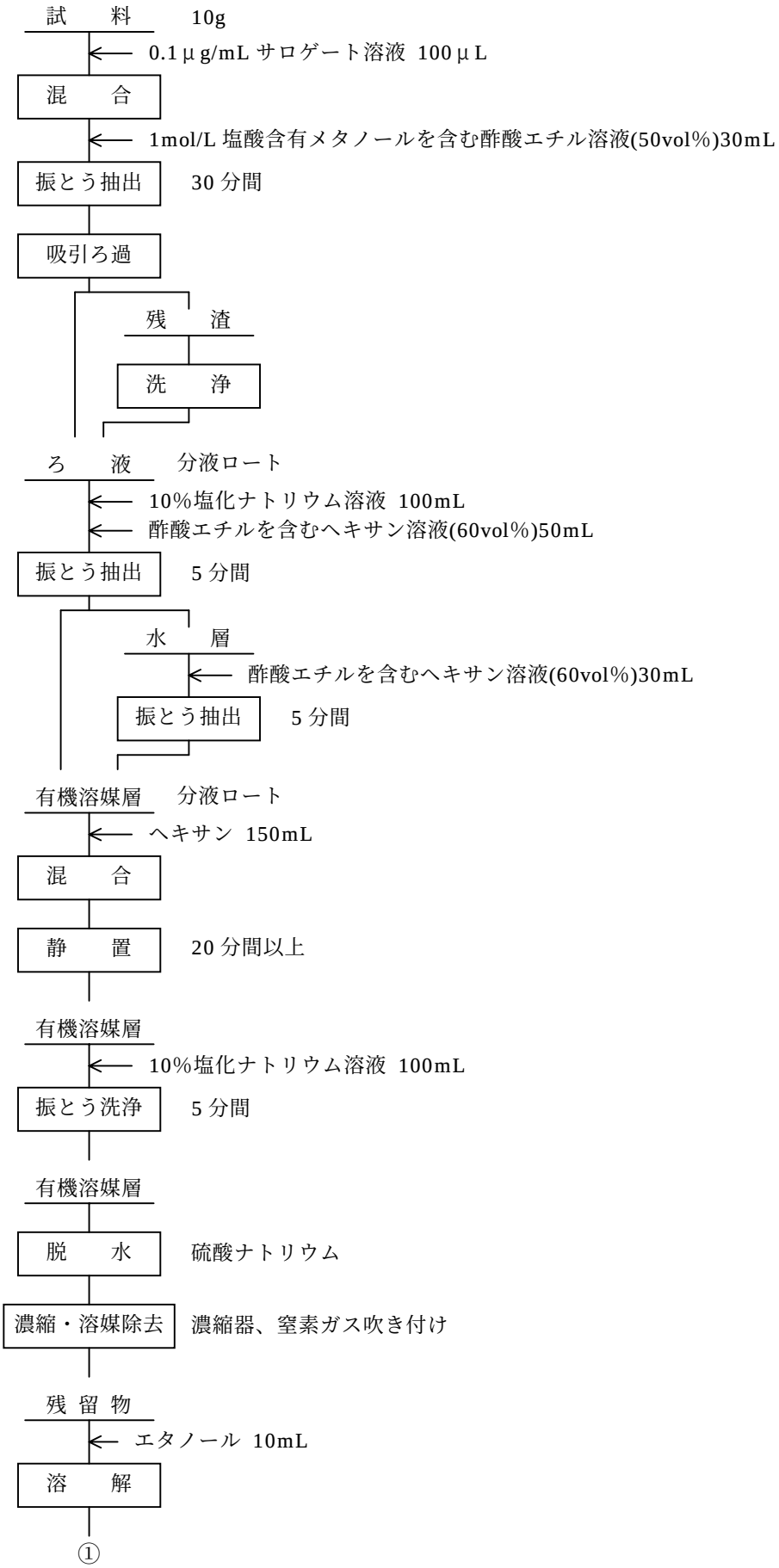
これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除し、検体中の有機スズ化合物（塩化物）濃度を算出する。なお、トリブチルスズ化合物については、得られた重量に係数 0.916 を乗じて、ビストリブチルスズオキシドの重量に換算し、これに基づき、検体中のトリブチルスズ化合物濃度を算出する。

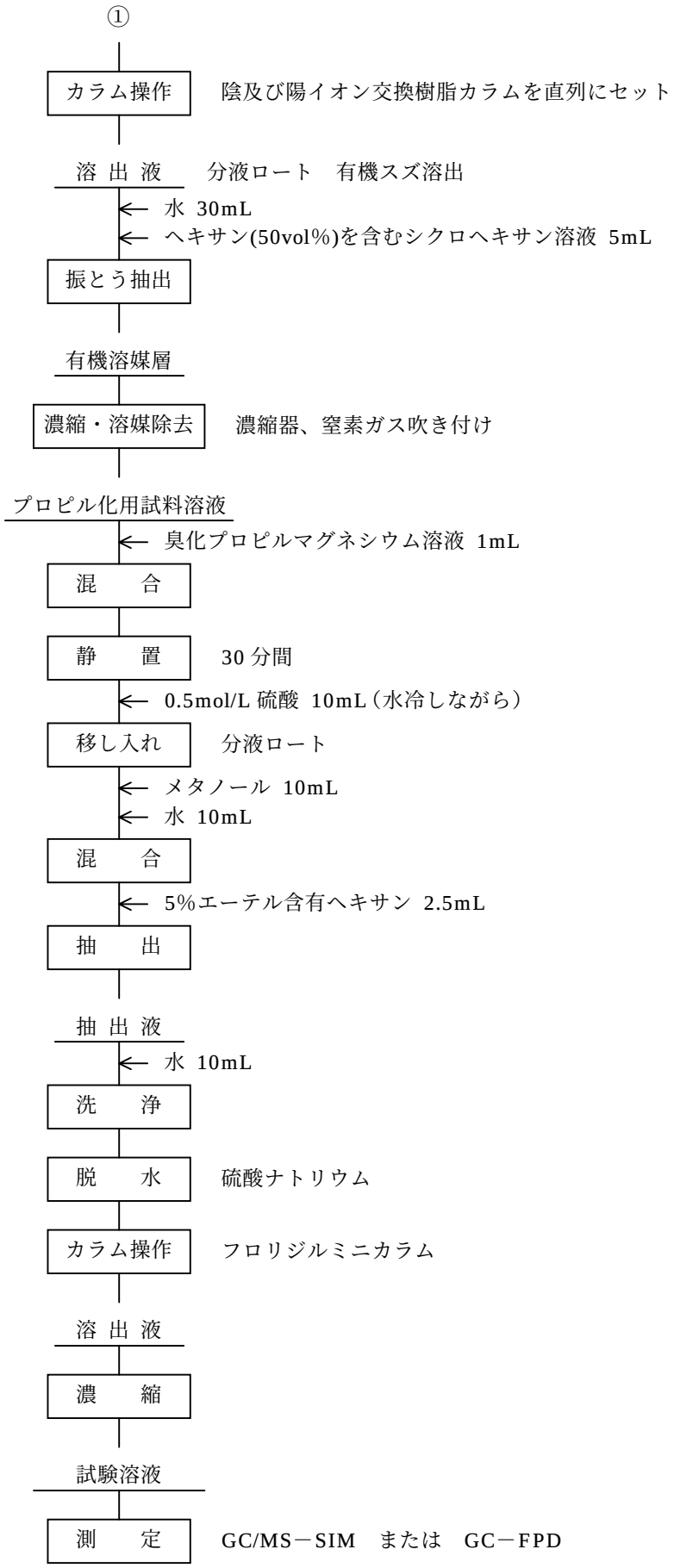
また、サロゲート化合物と内部標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求める。回収率が 70～130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値の場合は再測定する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6) 分析フローシート


試　料
10g
0.1μg/mL サロゲート溶液 100μL
混　合
1mol/L 塩酸含有メタノールを含む酢酸エチル溶液(50vol%)30mL
振とう抽出
30 分間
吸引ろ過
残　渣
洗　浄
ろ　液
分液ロート
10%塩化ナトリウム溶液 100mL
酢酸エチルを含むヘキサン溶液(60vol%)50mL
振とう抽出
5 分間
水　層
酢酸エチルを含むヘキサン溶液(60vol%)30mL
振とう抽出
5 分間
有機溶媒層
分液ロート
ヘキサン 150mL
混　合
静　置
20 分間以上
有機溶媒層
10%塩化ナトリウム溶液 100mL
振とう洗浄
5 分間
有機溶媒層
脱　水
硫酸ナトリウム
濃縮・溶媒除去
濃縮器、窒素ガス吹き付け
残 留 物
エタノール 10mL
溶　解
①


①
カラム操作
陰及び陽イオン交換樹脂カラムを直列にセット
溶 出 液
分液ロート　有機スズ溶出
← 水 30mL
← ヘキサン(50vol%)を含むシクロヘキサン溶液 5mL
振とう抽出
有機溶媒層
濃縮・溶媒除去
濃縮器、窒素ガス吹き付け
プロピル化用試料溶液
← 臭化プロピルマグネシウム溶液 1mL
混　合
静　置
30 分間
← 0.5mol/L 硫酸 10mL（水冷しながら）
移し入れ
分液ロート
← メタノール 10mL
← 水 10mL
混　合
← 5%エーテル含有ヘキサン 2.5mL
抽　出
抽 出 液
← 水 10mL
洗　浄
脱　水
硫酸ナトリウム
カラム操作
フロリジルミニカラム
溶 出 液
濃　縮
試験溶液
測　定
GC/MS－SIM　または　GC－FPD

6.6　ベンゾ[a]ピレン、スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体

(1)　分析法の概要

アルカリ分解後、ヘキサンで溶媒抽出する。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ操作でクリーンアップし、濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。スチレン 2、3 量体については 6.8 の注(1)、(11)の精油定量装置により同時定量が可能である。

(2)　試薬

a)　**水：**測定対象物質に相当する保持時間にピークを示さないもの[1]。

b)　**ヘキサン、アセトン：**残留農薬分析用またはこれと同等以上のもの[2]。

c)　**塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム：**残留農薬分析用またはこれと同等以上のもの[3]。

d)　**ベンゾ[a]ピレン(B[a]P)：**市販の標準品[4]。

e)　**スチレン 2 量体：**以下に示すもの[5]。

1,3－ジフェニルプロパン(DPP)、*cis*－1,2－ジフェニルシクロブタン(*cis*－DPCB)、*trans*－1,2－ジフェニルシクロブタン(*trans*－DPCB)、2,4－ジフェニル－1－ブテン(DPB)。

f)　**スチレン 3 量体：**以下に示すもの[5]。

2,4,6－トリフェニル－1－ヘキセン(TPH)、1－フェニル－4－(1'－フェニルエチル)テトラリン類(PPET;4 種の異性体がある)、1,3,5－トリフェニルシクロヘキサン(TPCH: 2 種の異性体がある)。

g)　**内標準物質、サロゲート物質等：**フルオランテン－d_{10}、クリセン－d_{12}[6]、B[a]P－d_{12}、1,2－ジフェニルエタン－d_{14}、1,3－ジフェニルプロパン－d_5 (DPP－d_5)、*cis*－1,2－ジフェニルシクロブタン－d_5 (*cis*－DPCB－d_5)、*trans*－1,2－ジフェニルシクロブタン-d_5 (*trans*－DPCB－d_5)、2,4－ジフェニル－1－ブテン－d_5 (DPB－d_5)、2,4－ジフェニル－1－ブテン－d_{10} (DPB－d_{10})、2,4,6－トリフェニル－1－ヘキセン－d_5 (TPH－d_5)、2,4,6－トリフェニル－1－ヘキセン－d_{15} (TPH－d_{15})、1e,3e,5a－トリフェニルシクロヘキサン－d_5、1e,3e,5e－トリフェニルシクロヘキサン－d_5。

h)　**標準溶液(各 1,000 μg/mL)：**標準物質 0.100g を各々別の 100mL 全量フラスコに精秤し、B(a)P にはアセトンを、その他の物質にはヘキサンを加えて正確に 100mL とし、これを 1,000 μg/mL の標準溶液とする。

i)　**混合標準液(100 μg/mL)：**各標準溶液(1,000 μg/mL) 10mL を 100mL 全量フラスコに正確にとり、ヘキサンで 100mL とし、これを混合標準溶液(100 μg/mL)とする。混合標準液は 1mL 中に各標準物質 100 μg を含む[7]。

j)　**内標準液(各 1,000 μg/mL)、サロゲート溶液(各 1,000 μg/mL)：**各内標準物質、サロゲート物質 0.100g を各々別の 100mL 全量フラスコに精秤し、B(a)P－d_{12} にはアセトンを、その他の物質にはヘキサンを加えて正確に 100mL とし、これを内標準液(各 1,000 μg/mL)、サロゲート溶液(各 1,000 μg/mL)とする。

k)　**内標準混合溶液(100 μg/mL)、サロゲート混合溶液(100 μg/mL)：**内標準溶液(各 1,000 μg/mL)、サロゲート溶液(各 1,000 μg/mL) 10mL をそれぞれ 100mL 全量フラスコに正確にとり、ヘキサンで 100mL とし、それぞれ内標準混合溶液(100 μg/mL)、サロゲート混合溶液(100 μg/mL)とする。

l)　**シリカゲルカラム：**市販の大容量シリカカートリッジ[8]またはコック付きガラス製カラム(内径 1cm、長さ 30cm)に、5%含水シリカゲル[9]5g を ヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 10mL を通して洗浄する。

m)　**還元銅カラム：**ロート(足外形 7mm)の足にガラスウールを詰め、還元銅(有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ)を 2cm 充填する。還元銅は、窒素ガス中で保存し、使用直前に使用する溶媒で洗浄する。

n)　塩化ナトリウム水溶液（50g/L）：塩化ナトリウム 50g を水に溶かし、1L とした後、ヘキサンで洗浄したもの。

o)　水酸化カリウム/エタノール溶液（1mol/L）：水酸化カリウム 28.1g を少量の水に完全に溶かし、エタノールで 500mL としたもの。

注(1)　蒸留水や逆浸透膜により精製した水を更に炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの。必要に応じてヘキサンで洗浄する。いずれも使用前に空試験を行い、使用の適否を確認すること。

注(2)　いずれも使用前に空試験を行い使用の適否を確認すること。

注(3)　妨害が認められる場合は、250～450℃で 8 時間程度加熱後、汚染のない場所で冷却して用いる。

注(4)　市販の標準液を用いても良い。ベンゾ[a]ピレンは分解されやすいので保管に留意する。

注(5)　不安定なものが多いと考えられるので試薬の保管条件を厳守するなど、保管に留意すること。

注(6)　フルオレン－d_{10}、フェナンスレン－d_{10}、p－ターフェニル－d_{14}、ヘキサクロロベンゼン－$H^{13}C_6$(CB－$^{13}C_6$)等を用いてもよい。

注(7)　スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体は溶液中で不安定なものがあるので、長期の保存はさける。保存した標準原液は、純度を確認してから使用する。

注(8)　例えばメガボンドエルート　SI(5g)、LC－Si(5g)等(備考 1)。

注(9)　5%含水シリカゲルは、カラムクロマトグラフ用シリカゲル、例えばワコーゲル　C－200 (備考 1)を用いて以下のように作成する：シリカゲルを 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して精製水 5mL を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

(3)　器具・装置

a)　ガラス器具：洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。アセトン及び ヘキサンで洗浄し、乾燥する。

b)　濃縮装置：ロータリーエバポレーター(水浴付)または KD 濃縮装置。

c)　振とう器

d)　加熱還流冷却装置

e)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ

キャピラリーカラム：内径 0.2～0.75mm、長さ 25～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁に 50%フェニルメチルポリシロキサンを 0.1～3.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol %）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のもの

は 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

② 質量分析計

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4) 前処理操作

a) 前処理(10)

① 試料 20g(乾燥試料に換算)を 200mL のナスフラスコにとり､所定量のサロゲート物質(11)を添加してスパーテルで十分混合する。

② これに水酸化カリウム/エタノール溶液（1mol/L）100mL を加え、冷却管を付けて沸騰水中で 1 時間程度加熱還流する。

③ 冷却後､その内容物を 100mL 共栓付き遠沈管に移し入れ､3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みをあらかじめ塩化ナトリウム水溶液（50g/L）400mL を入れた 1L 分液ロートに加える。

④ これにヘキサン 100mL を加え 5 分間振とう抽出する。

⑤ 水層は別のヘキサン 100mL を用いて抽出する。

⑥ ヘキサン層を合わせて、塩化ナトリウム水溶液（50g/L）50mL で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーター(12)を用いて約 5mL まで濃縮する。

⑦ 更に、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1mL とし、前処理液とする。

b) 試験溶液の作製(13)

① 前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。

② 少量のヘキサンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 20mL を流し、溶出液は捨てる。

③ 次に、アセトン（5vol%）を含むヘキサン溶液 100mL を流す(14)(15)。

④ 得られた溶出液をナス型フラスコで受け、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 5mL まで濃縮する。

⑤ 得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し､清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて 0.3mL とし、内標準物質を各 10μL 添加し試験溶液とする。

c) 空試験溶液の作製

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(10) ベンゾ[a]ピレンは水溶液や有機溶媒中で光分解される。そのため、試験溶液及び標準液は、保存中遮光しておくとともに、前処理操作においても遮光に配慮する必要がある。

注(11) サロゲート物質は、全操作を通しての回収率を確認するために用いる。表 6.6－1 の中から必要な物質を選定し、GC/MS の感度に応じて適当量を添加する。サロゲート物質の選定に当たり、対象物質の構造により近い物質が入手可能であれば、それを用いることが望ましい。サロゲート物質の入手が容易でない場合は、1,2－ジフェニルエタン－d_{14}を用いる。

表 6.6－1　サロゲート物質の例

対象物質	サロゲート物質
ベンゾ[a]ピレン	ベンゾ[a]ピレン－d_{12}
スチレン２量体	1,3－ジフェニルプロパン－d_5 (DPP－d_5)
	cis－1,2－ジフェニルシクロブタン－d_5 (*cis*－DPCB－d_5)
	trans－1,2－ジフェニルシクロブタン-d_5 (*trans*－DPCB－d_5)
	2,4－ジフェニル－1－ブテン－d_5 (DPB－d_5)
	2,4－ジフェニル－1－ブテン－d_{10} (DPB－d_{10})
スチレン３量体	2,4,6－トリフェニル－1－ヘキセン－d_5 (TPH－d_5)
	2,4,6－トリフェニル－1－ヘキセン－d_{15} (TPH－d_{15})
	1e,3e,5a－トリフェニルシクロヘキサン－d_5
	1e,3e,5e－トリフェニルシクロヘキサン－d_5

注(12) ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する場合、湯浴温度は 30℃以下とする。

注(13) シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりにフロリジルカラムクロマトグラフ操作を用いてもよい。また、両者を併用しても良い。事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要な溶出液の種類とその量を求めておく。

フロリジルカラムの作成は以下のように行う。

フロリジル：フロリジル PR(60～100 メッシュ)を 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、シリカゲルを入れたデシケーター中で室温まで冷却し、密栓して保存する(備考 1)。

フロリジルカラム：市販の大容量シリカカートリッジ(メガボンドエルート FL、LC－Florisil 等で充填量が 5～10g 程度のもの)またはコック付きガラス製カラム(内径 1cm、長さ 30cm)に、フロリジル 7g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの(備考 1)。

注(14) 事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及びアセトン（5vol%）を含むヘキサン溶液の量を求めておく。

注(15) 底質試料で、単体硫黄が溶出し GC/MS 測定の妨害となる場合は、還元銅カラムに通して硫黄を除去する。

(5)　測定

a)　GC/MS 条件の例[16]

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：50%フェニルメチルシリコン化学結合型(内径 0.2～0.75mm、長さ 15～30m、膜厚 0.1～3.0μm程度)カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの[17][18][19]

カラム温度：50℃(1min)→(20℃/min)→300℃(30min)

注入口温度：250℃

キャリヤーガス：ヘリウム(線速度 40cm／秒)

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)

② 質量分析計(MS)

イオン化法：EI

電子加速電圧：70V

イオン源温度：230℃

ＭＳに質量校正用標準物質（ＰＦＴＢＡまたはＰＦＫ）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

③ 定量イオン(20)

ベンゾ[a]ピレン：252(250)

スチレン２量体　DPP：92(91,196,197)、*cis*－DPCB、*trans*－DPCB：104(208)、DPB：91(115,130,208)

スチレン３量体　TPH：91(117,207,208)、PPET：91(129,207,208)、TPCH：91(104,312)

ベンゾ[a]ピレン－d_{12} ：264

DPP－d_5：97

cis－DPCB－d_5：109

trans－DPCB－d_5：109

DPB－d_5：213

TPH－d_5：212

TPCH－d_5：109

フルオランテン－d_{10}：188

クリセン－d_{12}：240

1,2－ジフェニルエタン－d_{14}：196

(　) のイオンは確認用に用いる。

b) 検量線

① 標準混合原液を順次ヘキサンで希釈し、0.1～5μg/mL 程度の濃度の標準液を作製する。

② 各標準液 0.3mL に内標準液 10μL を添加し、その 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する(18)。

c) 試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める(21)。

d) 定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(16) GC の注入口セプタムからゴーストピークが出現することがある。その場合には、セプタムを GC に装着後、270℃で一夜程度パージしてから使用する。

注(17) 例えば DB－17、TC－17、HP－50+、SPB－50 等(備考 1)。

注(18) PET 類が十分に分離しない場合は、カラムとして DB－WAX 等(備考 1)を用いる。カラム温度等の条件は適宜決定する。

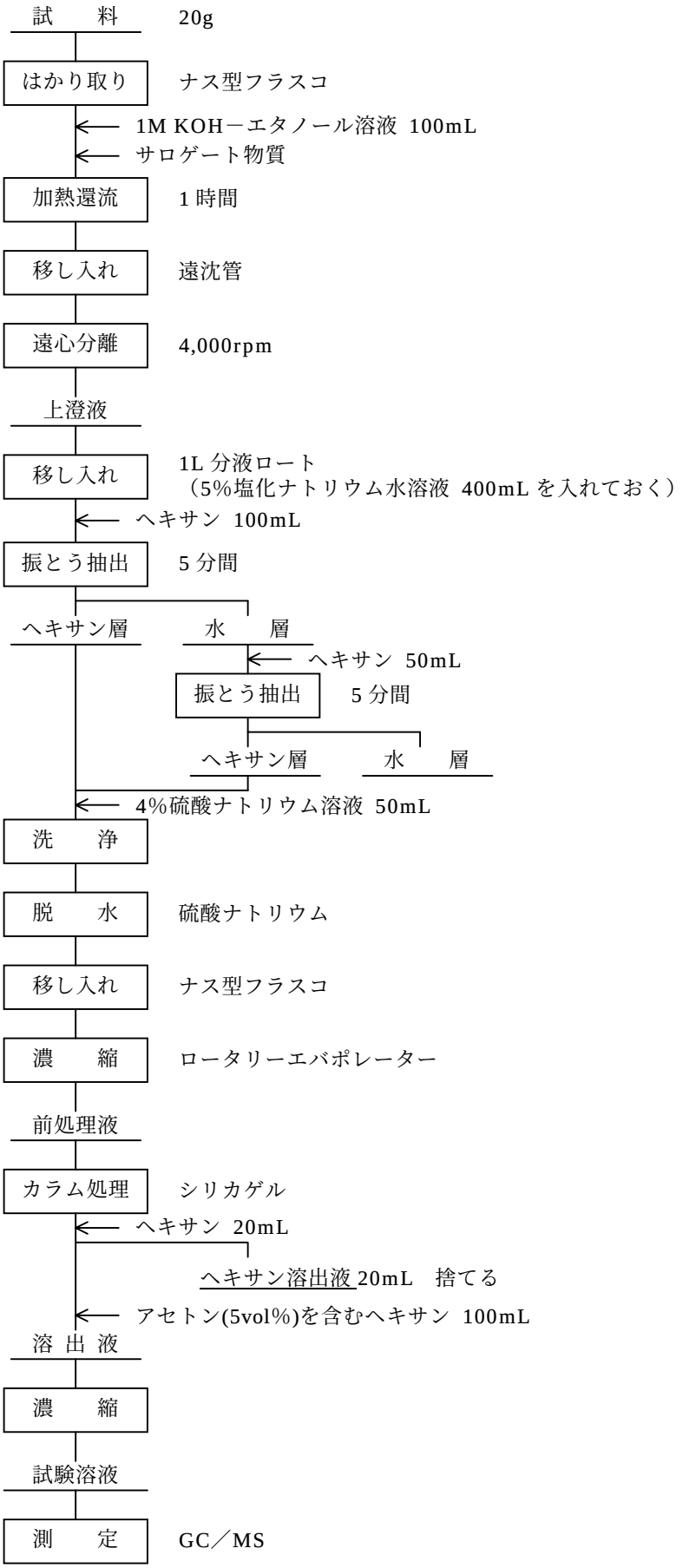
注(19) PET 類の分離が必要でない場合は、カラムとして DB－1、HP－1、DB－5、HP－5 等を用いることができる(備考１)。カラム温度等の条件は適宜決定する。

注(20) 内標準物質として次の物質を用いた場合は、フルオレン－d_{10}：176、フェナントレン－d_{10}：188、p－ターフェニル－d_{14}：244、HCB－$^{13}C_6$：290 等をモニターイオンとして用いる。

注(21) サロゲート物質を用いた場合は、内標準物質のかわりにサロゲート物質を用いて定量を行ってもよい。この場合、内標準物質はサロゲート物質の回収率の確認に用いる。

備考 1　ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(6) 分析フローシート


試　料
20g
はかり取り
ナス型フラスコ
1M KOH－エタノール溶液 100mL
サロゲート物質
加熱還流
1 時間
移し入れ
遠沈管
遠心分離
4,000rpm
上澄液
移し入れ
1L 分液ロート
（5%塩化ナトリウム水溶液 400mL を入れておく）
ヘキサン 100mL
振とう抽出
5 分間
ヘキサン層
水　層
ヘキサン 50mL
振とう抽出
5 分間
ヘキサン層
水　層
4%硫酸ナトリウム溶液 50mL
洗　浄
脱　水
硫酸ナトリウム
移し入れ
ナス型フラスコ
濃　縮
ロータリーエバポレーター
前処理液
カラム処理
シリカゲル
ヘキサン 20mL
ヘキサン溶出液 20mL　捨てる
アセトン(5vol%)を含むヘキサン 100mL
溶 出 液
濃　縮
試験溶液
測　定
GC／MS

6.7　ベンゾフェノン、4－ニトロトルエン

(1)　分析法の概要

水蒸気蒸留し、ヘキサンで溶媒抽出する(1)。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーでクリーンアップし、濃縮後、ガスクロマトグラフ/質量分析計で測定する。

注(1)　精油定量装置を用いることにより、水蒸気蒸留と溶媒抽出の操作を同時に行うことが可能である。この方法により、スチレン 2、3 量体の同時定量も可能である。

(2)　試薬

a)　**水：**測定対象物質に相当する保持時間にピークを示さないもの(2)。

b)　**ヘキサン、アセトン：**残留農薬分析用またはこれと同等以上のもの(3)。

c)　**塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム：**残留農薬分析用またはこれと同等以上のもの(4)。

d)　**ベンゾフェノン及び 4－ニトロトルエン：**市販の標準品。

e)　**内標準物質、サロゲート物質：**ベンゾフェノン－d_{10}、フルオランテン－d_{10}、ニトロベンゼン－d_5、クリセン－d_{12} (5)。

f)　**標準液(1mg/mL)：**標準物質 0.1g を各々別の 100mL メスフラスコに精秤し、ヘキサンを加えて正確に 100mL とし、標準液(1mg/mL)とする。

g)　**混合標準液(0.1mg/mL)：**各標準液(1mg/mL) 10mL を 100mL メスフラスコに正確にとり、ヘキサンで 100mL とし、混合標準液(0.1mg/mL)とする。

h)　**内標準液(1mg/mL)：**各内標準物質 0.1g を各々別の 100mL メスフラスコに精秤し、ヘキサンを加えて正確に 100mL とし、内標準液(1mg/mL)とする。

i)　**内標準液(0.1mg/mL)：**内標準液（1mg/mL）10mL を 100mL メスフラスコに正確にとり、ヘキサンで 100mL とし、内標準液(0.1mg/mL)とする。

j)　**シリカゲルカラム：**市販の大容量シリカカートリッジ(6)またはコック付きガラス製カラム(内径 1cm、長さ 30cm)に、5%含水シリカゲル(7) 5g を ヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 10mL を通して洗浄する。

k)　**還元銅カラム：**ロート(足外形 7mm)の足にガラスウールを詰め、還元銅(有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ)を 2cm 充填する。還元銅は、窒素ガス中で保存し、使用直前に使用する溶媒で洗浄する。

注(2)　蒸留水や逆浸透膜により精製した水を更に炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの。必要に応じてヘキサンで洗浄する。いずれも使用前に空試験を行い、使用の適否を確認すること。

注(3)　いずれも使用前に空試験を行い使用の適否を確認すること。

注(4)　妨害が認められる場合は、250～450℃で 8 時間程度加熱後、汚染のない場所で冷却して用いる。

注(5)　フルオレン－d_{10}、フェナントレン－d_{10}、*p*－ターフェニル－d_{14}、ヘキサクロロベンゼン－$^{13}C_6$ (HCB－$^{13}C_6$)等を用いてもよい。

注(6)　例えばメガボンドエルート SI(5g)、LC－Si(5g)等(備考 1)。

注(7)　5%含水シリカゲルは、カラムクロマトグラフ用シリカゲル、例えばワコーゲル C－200(備考 1)を用いて以下のように作成する：シリカゲルを 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを撹拌んしながら、シリカゲル 95g に対して精製水 5mL を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

(3)　器具・装置

a)　ガラス器具：洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。アセトン及びヘキサンで洗浄し、乾燥する。

b)　濃縮装置：ロータリーエバポレーター(水浴付)または KD 濃縮装置。

c)　振とう器

d)　水蒸気蒸留装置：洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。アセトン及びヘキサンで洗浄し、乾燥する。

e)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

a)　前処理

①　試料 20g を 1L 丸底フラスコにとり[8]、所定量のサロゲート物質[9]を添加して混合する。

②　混合後、水蒸気蒸留を行い、流出液 200mL を採取する[10]。

③　流出液に塩化ナトリウム 10g を加えて溶かした後、ヘキサン 20mL を加え 10 分間振とう抽出する[11]。

④　水層は別のヘキサン 20mL を用いて 10 分間振とう抽出する。

⑤　ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 5mL まで濃縮する。

⑥　更に、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1mL とし、前処理液とする。

b)　測定溶液の作製[12]

①　前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。

②　少量のヘキサンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 20mL を流し、溶出液は捨てる。

③　次に、アセトン（5vol%）を含むヘキサン溶液 100mL を流す[13][14]。

④　得られた溶出液をナス型フラスコで受け、KD 濃縮装置またはロータリーエバポレーターを

用いて約 5mL まで濃縮する。

⑤　得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて 0.3mL とし、内標準液（0.1mg/mL）を 10μL 添加し試験溶液とする。

c)　空試験溶液の作製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(8)　30mL 程度の水で試料を良く分散させながらフラスコに入れる。

注(9)　サロゲート物質は、全操作を通しての回収率を確認するために用いる。表 6.7－1 の中から必要な物質を選定し、GC/MS の感度に応じて適当量を添加する。サロゲート物質の選定に当たり、対象物質の構造により近い物質が入手可能であれば、それを用いることが望ましい。

表 6.7－1　サロゲート物質の例

対象物質	サロゲート物質
ベンゾフェノン	ベンゾフェノン－d_{10}
4－ニトロトルエン	ニトロベンゼン－d_5

注(10) 対象物質の揮散による損失を防ぐため、流出口が受器の底部に来るようにするとともに、受器を氷水等で冷却する。

注(11) 精油定量装置を用いる場合は、試料 20g を 500mL 丸底フラスコまたはナスフラスコにとり、所定量のサロゲート物質及び水 350mL を加えて、混合した後、ヘキサン 5～10mL 及び沸騰石を入れ、あらかじめ水を入れた精油定量装置に接続する。マントルヒーターでヘキサンが流出するまで穏やかに加熱後、更に 90 分間加熱し蒸留する。冷却後、精油定量装置内の水を捨て、ヘキサン層を分取し、精油定量装置を少量のヘキサンで洗浄する。洗浄液を分取したヘキサン層に合わせ、以下の操作を行う。

精油定量装置の一例を図 6.7－1 に示す。

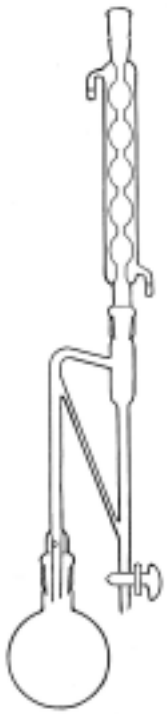


図 6.7－1　精油定量装置の一例

注(12) シリカゲルカラムクロマトグラフィーの代わりにフロリジルカラムクロマトグラフィーを用いてもよい。また、両者を併用しても良い。事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要な溶出液の種類とその量を求めておく。

フロリジルカラムの作成は以下のように行う。

フロリジル：フロリジル PR(60～100 メッシュ)を 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、シリカゲルを入れたデシケーター中で室温まで冷却し、密栓して保存する(備考 1)。

フロリジルカラム：市販の大容量シリカカートリッジ(メガボンドエルート FL、LC－Florisil 等で充填量が 5～10g 程度のもの)またはコック付きガラス製カラム(内径 1cm、長さ 30cm)に、フロリジル 7g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの(備考 1)。

注(13) 事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及びアセトン（5vol%）を含むヘキサン溶液の量を求めておく。

注(14) 底質試料で、単体硫黄が溶出し GC/MS 測定の妨害となる場合は、還元銅カラムに通して硫黄を除去する。または、蒸留時に試料フラスコに硫酸銅 5g 程度を加えてもよい。

(5) 測定

a) GC/MS 条件の例(15)

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン化学結合型(内径 0.2～0.75mm、長さ 15～30m、膜厚 0.1～3.0μm程度)カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの(16)

カラム温度：50℃(1min)→(20℃/min)→300℃(30min)

注入口温度：250℃

キャリヤーガス：ヘリウム(線速度 40cm／秒)

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)

② 質量分析計(MS)

イオン化法：EI

電子加速電圧：70V

イオン源温度：230℃

検出法：SIM 検出法

ＭＳに質量校正用標準物質（ＰＦＴＢＡまたはＰＦＫ）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

③ 定量イオン(17)

ベンゾフェノン：105 (182)

4－ニトロトルエン：137 (91)

フルオランテン－d_{10}：188

ベンゾフェノン－d_{10}：192

ニトロベンゼン－d_5 ：128

クリセン－d_{12}　：240

(　) のイオンは確認用に用いる。

b)　検量線

①　標準混合原液を順次ヘキサンで希釈し、0.1～5μg/mL 程度の濃度の標準液を調製する。

②　各標準液 0.3mL に内標準液（0.1mg/mL）10μL を添加し、その 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する(18)。

c)　試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める(18)。

d)　定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(15) GC の注入口セプタムからゴーストピークが出現することがある。その場合には、セプタムを GC に装着後、270℃で一夜程度パージしてから使用する。

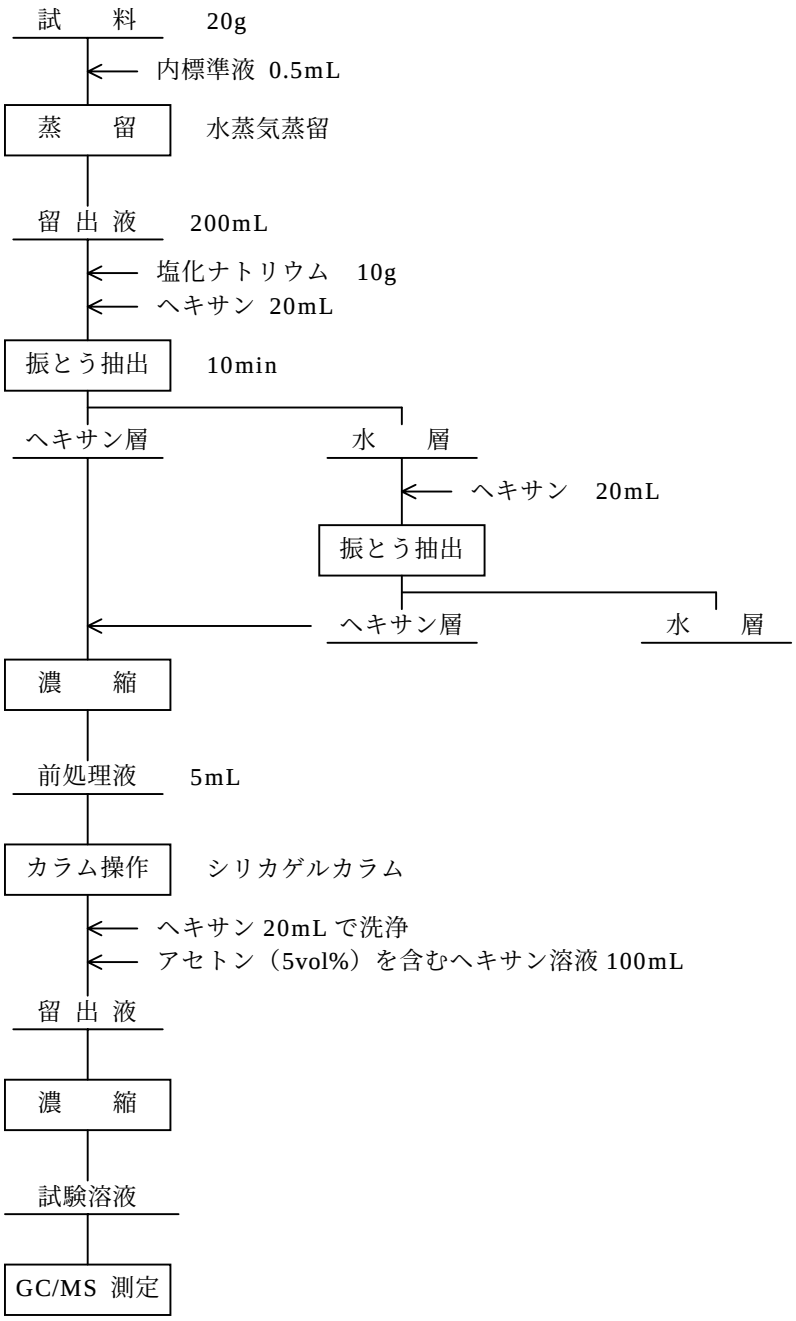
注(16)カラムとして DB－1、HP－1、DB－5、HP－5 等を用いることができる(備考１)。カラム温度等の条件は適宜決定する。

注(17) 内標準物質として次の物質を用いた場合は、フルオレン－d_{10}：176、フェナントレン－d_{10}：188、*p*－ターフェニル－d_{14}：244、HCB－$^{13}C_6$：290 等をモニターイオンとして用いる。

注(18) サロゲート物質を用いた場合は、内標準物質のかわりにサロゲート物質を用いて定量を行ってもよい。この場合、内標準物質はサロゲート物質の回収率の確認に用いる。

備考 1　ここに示す商品は、この分析方法の使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(6)　分析フローシート


試　料
20g
内標準液 0.5mL
蒸　留
水蒸気蒸留
留 出 液
200mL
塩化ナトリウム　10g
ヘキサン 20mL
振とう抽出
10min
ヘキサン層
水　層
ヘキサン　20mL
振とう抽出
ヘキサン層
水　層
濃　縮
前処理液
5mL
カラム操作
シリカゲルカラム
ヘキサン 20mL で洗浄
アセトン（5vol%）を含むヘキサン溶液 100mL
留 出 液
濃　縮
試験溶液
GC/MS 測定

6.8　フタル酸エステル類

この試験方法のフタル酸エステル類は、下記に示すものをいう(1)。

フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ－n－ブチル、*フタル酸ジペンチル、*フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ－2－エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、但し、*は混合物(2)であるが、この試験方法ではノルマルとした。

注(1)　水中から検出されるフタル酸エステル類では、フタル酸－n－ブチル、フタル酸ジエチルヘキシルは特に高濃度、高頻度で検出される。その次にフタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル等が検出される。

注(2)　市販のフタル酸ジヘキシルは約 13 種類の異性体の混合物である。

(1)　測定方法の概要

試料を振とう器と超音波照射器を用いてアセトニトリルで抽出する。このアセトニトリル抽出液を濃縮しガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。抽出液に夾雑物が多く含まれる場合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ＧＰＣ)にかけ、フタル酸エステル画分を分取し、GC/MS で測定する。ＧＰＣを使用しない場合は、アセトニトリル抽出液に 5%塩化ナトリウム水溶液を加えた後、ヘキサンに転溶し、フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして、GC/MS で測定する。

なお、試験方法では試薬、溶媒類、器具類からの汚染、操作中及び空気中からの汚染がフタル酸エステル類の測定結果に大きく影響を及ぼすので、細心の注意が必要である。操作中及び空気中からの汚染をさけるため、試薬、溶媒類、器具類の管理上、クリーンルームで試験を行うことが望ましい。クリーンルームがない場合は、空気との接触量、接触時間を最小にする必要性がある。

(2)　試薬 (3)

a)　**水(4)：**フタル酸エステル類を含まない水（例として清浄な地下水や有機溶媒で洗浄した水）(5)を活性炭カートリッジ(6)に通したもの。（備考１）

b)　**有機溶媒：**残留農薬試験用、PCB 試験用またはこれと同等以上のもの(7)。使用直前に開封する。

c)　**フタル酸エステル：**市販標準試薬、または特級試薬。ヘキサンに溶解させ、1mg/mL 標準液を調製する。暗所－5℃以下で保存する。

d)　**サロゲート物質（フタル酸ジエチル－d_4、フタル酸ジイソブチル－d_4、フタル酸ジ－n－ブチル－d_4、フタル酸ジ－n－ヘプチル－d_4、フタル酸ジ－2－エチルヘキシル－d_4、フタル酸ブチルベンジル－d_4、フタル酸ジシクロヘキシル－d_4）：**市販標準試薬。ヘキサンに溶解し 100μg/mL 標準液を調製し、この標準液をアセトンに溶解して、0.1μg/mL の混合標準液も調製する。暗所－5℃以下で保存する。

e)　**内標準物質（4－クロロトルエン－d_4、ナフタレン－d_8、ビフェニル－d_{10}、フェナントレン－d_{10}、フルオランテン－d_{10}、クリセン－d_{12}、ペリレン－d_{12}）：**市販標準試薬。ヘキサンに溶解し 1mg/mL 標準液を調製し、またこの標準原液をアセトンに溶解して、1～10μg/mL の混合標準液を調製する。暗所－5℃以下で保存する。

f)　**硫酸ナトリウム：**PCB･フタル酸エステル試験用(8)。使用直前に開封する。

g)　**塩化ナトリウム：**試薬特級を 500～700℃で８時間加熱後、汚染のないところで放冷したもの。

h)　**含水フロリジル：**残留農薬試験用(60/100 メッシュ)フロリジルを 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル 100g を共栓付き三角フラスコにとり、精製水 5.7mL 加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで 4～5 時間放置したもの。

i)　**窒素ガス：**窒素ガス吹き付けに使用するガスは高純度窒素ガス(純度 99.999%以上)を使用する。但し、フタル酸エステル類の汚染が認められる窒素ガスの場合には活性炭カートリッジを通して使用する。

j)　**その他の試薬：**特級試薬。使用直前に開封する。

注(3)　有機溶媒、試薬、精製水は定量に支障のないものを使用する。有機溶媒、試薬、精製水、ガラス器具等は汚染を受け易いので、細心の注意を払う。

注(4)　市販のミネラルウオターの中にはフタル酸エステル汚染の比較的少ないものがある。あらかじめチェックすれば、使用可能なミネラルウォターもある。

注(5)　精製水を貯蔵するタンクは、塩化ビニール製で、かつ空気との接触口に活性炭を付けていない場合が多い。タンクは、テフロン製にし、空気との接触口は必ず活性炭を付ける。

注(6)　活性炭カートリッジはステンレス製、もしくはテフロン製であることが望ましい。

注(7)　開封と共に、アセトン・アセトニトリルはヘキサンより早く DBP、DEHP 等に汚染される。開封後、数時間経過したら、新たに未開封のものを開封して使用する。なお、1,000 倍残留農薬試験用・PCB 試験用のアセトニトリルに比較して、HPLC 用のアセトニトリルは DBP、DEHP 等の汚染が少ない場合が多い。

注(8)　PCB・フタル酸エステル試験用は残留農薬試験用に比較して、DBP、DEHP 等の汚染量は約 1／3 である。無視できない汚染が認められる場合には、500～700℃で 8 時間程度焼成した後、汚染のない場所で放冷してから用いる。

(3)　器具及び装置

a)　含水フロリジルカラム：長さ 30cm、内径 1cm のガラスカラムに 2g のフロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に無水硫酸ナトリウムを 1cm 積層したもの。

b)　ロータリーエバポレーター、またはＫＤ濃縮装置

c)　共栓付試験管、共栓付遠沈管、ナス型フラスコ等のガラス器具：SPC 摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。これらガラス器具は 200℃以上の温度で 2 時間以上加熱し(9)、汚染のないところで放冷する。

d)　その他のガラス器具：200℃以上の温度で 2 時間以上加熱し(9)、汚染のないところで放冷する。

e)　超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）：底質試料の溶媒抽出に使用する。

f)　遠心分離器：底質の固液分離に使用する。

g)　乾燥器：ガラス器具等の加熱に使用する。

h)　電気炉：塩化ナトリウムの焼成に使用する。

i)　高速液体クロマトグラフィー用充填カラム：水溶媒有機溶媒両用タイプで排除限界分子量 40,000 以下のポリビニルアルコール系ハードゲル(通称、GPC)をステンレス鋼製分離管（内径は 8～20mm、長さは 300mm）に充填したもの(10)。

j)　高速クロマトグラフ（HPLC）：GPC カラムを使用して、フタル酸エステル分画を分取するのに使用する。

k)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～

270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

② 質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

注(9) 採水ビンを含めたガラス器具等は 200℃で 2 時間以上加熱した後、使用すること。

注(10) 一例として、Shodex Asahipak GF－310HQ（備考 1）。

(4) 前処理操作

a) 試験溶液の作製

① 底質(湿泥)20g を共栓付遠沈管 100mL にとり、所定量のサロゲート物質(11)を添加後、アセトニトリル(12)30mL を加えて 5 分間振とうする。

② 更に、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。この抽出分離操作を計 2 回行い、このアセトニトリル抽出液を合わせる。

③ このアセトニトリル抽出液の 1/4、即ち 15mL を供栓付試験管に移し、窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1～5mL(13)(14)に濃縮する。

④ この濃縮液を GPC カラムに注入して、フタル酸エステル画分 (15)を供栓付試験管に分取する。この分取液を窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1mL に濃縮(13)し、更に硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、試験溶液(16)(17)とする。

⑤ GPC カラムよるクリーンアップを行わない場合は、上澄液のアセトニトリル抽出液の 1/4、すなわち 15mL を、あらかじめ 5%塩化ナトリウム溶液 100mL を入れた分液ロート 300mL に加える。

⑥ これにヘキサン 25mL を加え 5 分間振とう抽出する。この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーター(18)を用いて、10mL 弱まで濃縮する。

⑦ この濃縮液を含水フロリジルカラムに負荷する。受器を設置し、1mL 強/分の速度で液面をカラムヘッド面まで下げてから、ヘキサン 50mL(19)を同速度で流す。このヘキサン溶出液は捨てる。

⑧ 再び、受器を変えてヘキサンが断続しないようにアセトニトリル（0.5vol%）を含むヘキサン溶液 100mL(20)を用いて、1mL 強/分の速度で溶出させる。この溶出液は硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーター(18)を用いて、約 10mL 弱まで濃縮し、更に窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1mL(21)とし、試験溶液(16)(17)とする。

⑨ なお、内標準法で測定する場合には、試験溶液に内標準液を所定量添加後、GC/MS に注入する。

b) GPC カラムによるフタル酸エステル分画の分取条件(22)

使用カラム：ポリビニルアルコール系ハードゲルの GPC カラム(10)

移動相：アセトニトリル(23)

流速：最高分離能を示す流速 (一例として、内径 8mm の Shodex Asahipak GF－310HQ の場合には 0.5～0.6mL/min)（備考 1）

カラム槽温度：30℃

c) 空試験溶液の作製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(11) サロゲート法で測定しない場合には省略する。サロゲート法で測定する場合には測定対象の全フタル酸エステルのサロゲート物質を用いて行うことが望ましいが、DBP、DEHP 及び

他のフタル酸エステル(1～2 物質)のサロゲート物質を用いて行ってもよい。

注(12) アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

注(13) SPC 試験管を約 60℃の湯浴中に浸けて、窒素ガスを吹き付けると、アセトニトリル抽出液及びアセトニトリル画分は比較的早く濃縮できる。

注(14) GPC カラムに１回に注入できる量から、濃縮量を決める。先端濃縮効果が得られるので、内径 8mm の GPC カラムでは 1 回に付き 500μL 注入することが可能である。内径 8mm の GPC カラムでは 1～2mL に濃縮して、数回注入する。

注(15) 使用する GPC カラム、及びその内径等により、フタル酸エステルの溶出パターンが異なるので、あらかじめフタル酸エステル画分を確認すること。試料によっては、フタル酸エステルが溶出後、多数の物質が長時間に渡り、溶出する場合がある。この場合、THF 溶媒を注入し、多数の物質を素早く溶出させて、次の操作に移る。

注(16) 夾雑物の除去法として、硫酸処理がある。フタル酸イソプロピル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジフェニルは硫酸処理により加水分解するので、硫酸処理を行えないが、それ以外のフタル酸エステルに対して、硫酸処理は可能である。しかし、硫酸処理により、多数の夾雑物が発生するので、硫酸処理を推奨しない。

注(17) 夾雑物が多い場合には、更に他のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ（フロリジル、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなど）を行う。

注(18) 活性炭で汚染を除去した窒素・空気等で減圧を解除する。

注(19) 含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第 1 画分には、分子状硫黄が溶出してくる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、測定溶液を還元銅カラムに通して、硫黄を除去する。

注(20) あらかじめ含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける各物質の溶出パターンと回収率を確認しておく。

注(21) 窒素ガス吹き付けで濃縮する際、絶対に乾固させないこと。乾固させると、特にフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルは顕著に損失する。

注(22) 高濃度のフタル酸エステル類を注入すると、注入口及び流路のラインを汚すので、特に注意すること。

注(23) アセトンを用いても良いが、アセトンはアセトニトリルに比較して、脂肪等とフタル酸エステル類との分離が多少悪い。

(5)　測定

a)　GC/MS 測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(24)

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン
（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）
カラム温度：50℃(2min)→(約 10℃／min)→270℃（10min）
注入口温度：210～250℃
試料導入法：スプリットレス方式（60sec)、1μL 注入
キャリヤーガス：He、平均線速度：40cm／秒

②　質量分析計

イオン化法：EI
イオン化電圧：70V

イオン源温度：220～280℃（機種により 200℃以下でも可能）
検出法：SIM 法[25]

③　定量イオン

・対象物質の測定質量数(m/z)：149
・対象物質の確認用イオン(m/z)：
フタル酸ジエチル：177、フタル酸ジ－n－プロピル：209、フタル酸ジイソプロピル：209、フタル酸ジ－n－ブチル：223、フタル酸ジペンチル：237、フタル酸ジ－n－ヘキシル：251、フタル酸ジ－2－エチルヘキシル：167、フタル酸ジシクロヘキシル：167、フタル酸ブチルベンジル：206、
・サロゲートの測定質量数(m/z)：153
・内標準物質の測定質量数(m/z)：以下のとおり
4－クロロトルエン－d_4：130、ナフタレン－d_8：136、ビフェニル－d_{10}：164、フェナンスレン－d_{10}：188、フルオランテン－d_{10}：212、クリセン－d_{12}：240、ペリレン－d_{12}：264

b)　検量線[26]

①　含水フロリジルカラムでクリーンアップした場合には、ヘキサン標準液を適宜ヘキサンで希釈混合して所定濃度の混合標準液を５段階以上調製し、GPC カラムでフタル酸エステル画分を分取した場合には、ヘキサン標準液を適宜アセトニトリルで希釈混合して所定濃度の混合標準液を５段階以上調製する。

②　絶対検量線法を用いる場合は、所定濃度の各対象物質の混合標準液をそれぞれ 1μL を GC/MS に注入し、得られた各対象物質のピーク面積値（または高さ）から対象物質毎に検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

③　内標準法を用いる場合は、所定濃度の各対象物質の混合標準液に所定量の内標準を加え、その 1μL を GC/MS に注入し、各対象物質と内標準とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質毎の検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

④　サロゲートを用いる場合は、混合標準液に所定量のサロゲート物質を加え、以下内標準法と同様に行う。

c)　試料の測定

試験溶液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

d)　定量及び計算[27]

絶対検量線法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質のピーク面積値（または高さ）から検量線により検出量を求める。

内標準法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質と内標準とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。

次に、検出量、注入量、試料採取量及び試験溶液量などから試料中の各対象物質の濃度を計算する。

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

ただし、約 20g の内、抽出液の 1/4 を測定試料に使用しているので、実際の試料量は約 5g に相当する。

サロゲートを用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて各対象物質の重量を求め、これを試料量で除して算出する。なお、サロゲート物質と内標準物質とのピーク面積値（または高さ）の比を求め、相対感度係数からサロゲート物質の重量を求

め、その時の回収率を求める。この回収率が 70～130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

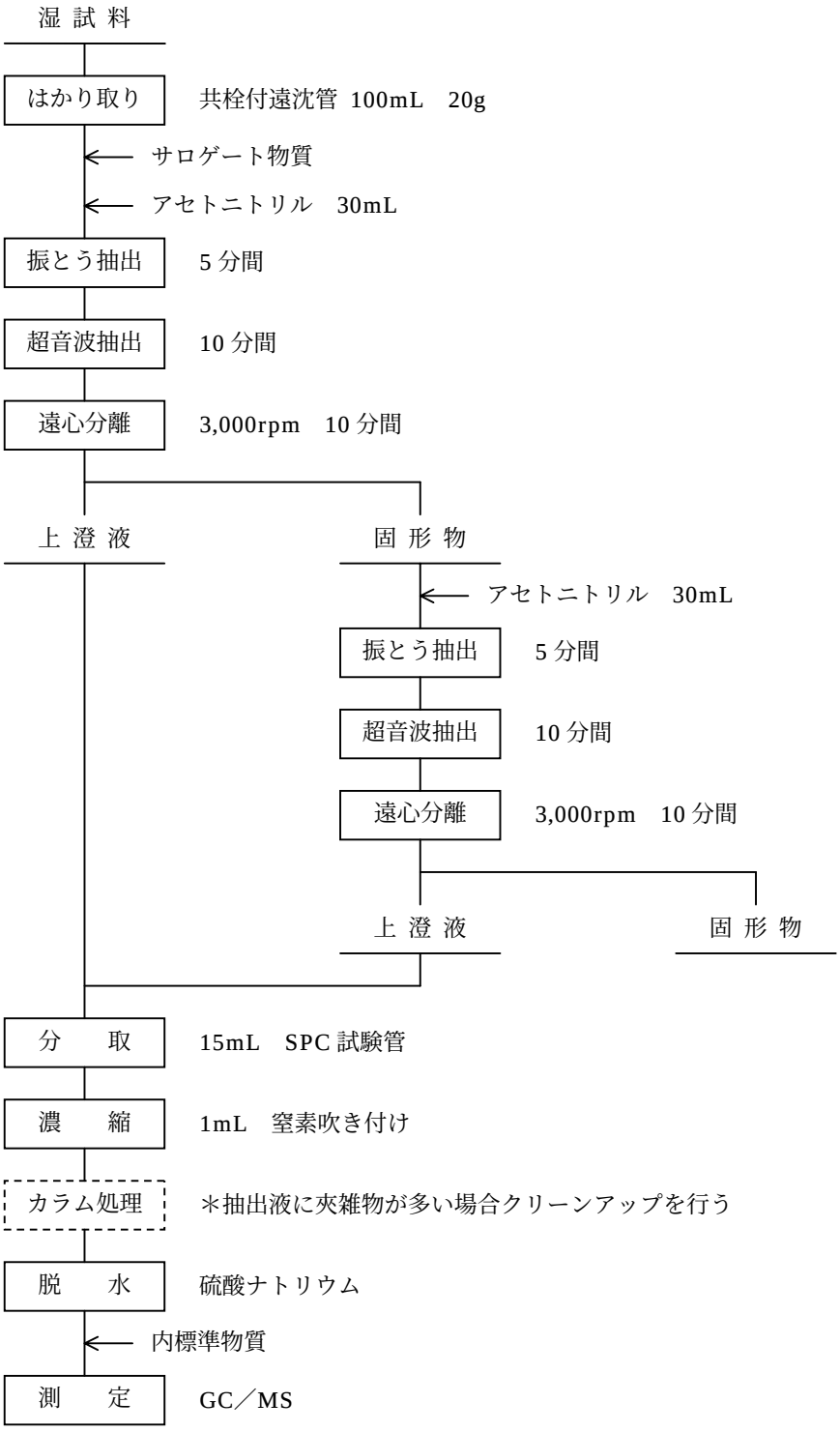
注(24) ゴーストピークがでない GC 注入口セプタムを使用する。一例として、スペルコのグリーンセプタム等がある（備考 1)。また GC 注入口のインジェクトライナーも油滴等が付着すると、ピークの分離の悪化及びゴーストピークの原因になるので、清浄な状態が保たれるようにインサートを維持管理する必要がある。

注(25) 十分な感度が得られる場合には SIM 測定の代わりにスキャン測定でもよい。

注(26) 各対象物質標準液、サロゲート物質標準液、内標準物質の標準液は汚染されやすい。汚染が認められらた場合には、再度調製する。

注(27) 絶対検量線法では定量値のばらつきが大きいので、内標準法またはサロゲート法を推奨する。

(6) 分析フローシート


湿 試 料
はかり取り
共栓付遠沈管 100mL　20g
サロゲート物質
アセトニトリル　30mL
振とう抽出
5 分間
超音波抽出
10 分間
遠心分離
3,000rpm　10 分間
上 澄 液
固 形 物
アセトニトリル　30mL
振とう抽出
5 分間
超音波抽出
10 分間
遠心分離
3,000rpm　10 分間
上 澄 液
固 形 物
分　　取
15mL　SPC 試験管
濃　　縮
1mL　窒素吹き付け
カラム処理
＊抽出液に夾雑物が多い場合クリーンアップを行う
脱　　水
硫酸ナトリウム
内標準物質
測　　定
GC／MS

6.9　アジピン酸ジ－2－エチルヘキシル(DEHA)

(1)　測定方法の概要

試料を振とう器と超音波照射器を用いてアセトニトリルで抽出し、このアセトニトリル抽出液に5%塩化ナトリウム水溶液を加えた後、ヘキサンで抽出する。ヘキサン抽出液を脱水濃縮後、フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして、GC/MS で測定する。

なお、アジピン酸ジ－2－エチルヘキシルはブランクの影響を受けやすいため、分析を行うに当たり、十分注意する。(1)

注(1)　DEHA は最近、DEHP の代替品として使用されてきている。そのため、実験室内は DEHP と同様に汚染されている可能性があるので、特に注意する必要性がある。

(2)　試薬

a)　**有機溶媒：**PCB 試験用、残留農薬試験用またはこれと同等以上のもの(2)。

b)　**DEHA 標準液：**市販標準試薬をヘキサンに溶解し 1mg/mL の標準液を調製する。暗所－5℃以下で保存する。1mg/mL の標準液を適宜ヘキサンで希釈混合して所定濃度の混合標準液を５段階以上調製する。

c)　**サロゲート溶液（DEHA－d_8）：**市販標準試薬を DEHA 標準品と同様にヘキサンに溶解し 0.1mg/mL 標準原液を調製する。暗所－5℃以下で保存する。0.1mg/mL のサロゲート溶液をアセトンに溶解して、0.1μg/mL のサロゲート溶液も調製する。

d)　**内標準液（フルオランテン－d_{10}）：**市販標準試薬を DEHA 標準品と同様にヘキサンに溶解し 1mg/mL の内標準液を調製する。暗所－5℃以下で保存する。1mg/mL の内標準液(フルオランテン－d_{10})をアセトンに溶解して、1～10μg/mL の内標準液も調製する。

e)　**硫酸ナトリウム：**PCB･フタル酸エステル試験用(3)。

f)　**塩化ナトリウム：**特級試薬を 500～700℃で 8 時間程度焼成した後、汚染のない場所で放冷して用いる。

g)　**精製水：**アジピン酸ジ－2－エチルヘキシルを含まない水（例として清浄な地下水や有機溶媒で洗浄した水）(4)を活性炭カートリッジに通したもの。（備考１）

h)　**5%無水硫酸ナトリウム：**精製水に 5%(w/v)となるように無水硫酸ナトリウムを加えて溶解させた後、ヘキサンで洗浄したもの。

i)　**5%塩化ナトリウム：**精製水に 5%(w/v)となるように塩化ナトリウムを加えて溶解させた後、ヘキサンで洗浄したもの。

j)　**含水フロリジル：**残留農薬試験用(60/100 メッシュ)フロリジルを 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル 100g を共栓付き三角フラスコにとり、精製水 5.7mL 加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで 4～5 時間放置したもの。

k)　**その他の試薬：**特級試薬。

注(2)　300 倍残留農薬試験用を用いると、GC/MS のクロマトグラム上にアジピン酸ジ－2－エチルヘキシルと同一の保持時間にピークが認められる場合もある。

注(3)　無視できない汚染が認められる場合には、500～700℃で 8 時間程度焼成した後、汚染のない場所で放冷してから用いる。

注(4)　タンクの材質等より汚染が認められる場合がある。その為、ヘキサン洗浄の操作を加えた。DEHA は通常、水道水から検出されない。水道水中の残留塩素を除去すれば精製水と見なせる。

(3)　器具及び装置

a)　**含水フロリジルカラム：**長さ 30cm、内径 1cm のガラスカラムに 5g の含水フロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に硫酸ナトリウムを 1cm 積層したもの。

b)　ロータリーエバポレーター、またはＫＤ濃縮装置：抽出液の濃縮に用いる。

c)　分液ロート：SPC 摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。

d)　共栓付試験管、共栓付遠沈管、ナス型フラスコ等のガラス器具：SPC 摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。

e)　電気炉：塩化ナトリウムの焼成に使用する。

f)　超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）：底質試料の溶媒抽出に使用する。

g)　遠心分離器：固液抽出時の分離抽出に用いる。

h)　振とう器：液々抽出に用いる。

i)　乾燥器：フロリジルの活性化、及びガラス器具等を乾燥させるのに用いる。

j)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

a)　試料の前処理

①　底質(湿泥)20g を共栓付遠沈管 100mL にとり、所定量のサロゲート物質[5]を添加後、アセトニトリル[6]50mL を加えて 5 分間振とうする。

②　更に、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。

③　この抽出分離操作を計 2 回行い、上澄液を合わせた後、予め 5%塩化ナトリウム水溶液 500mL[7]を入れた分液ロート 1,000mL に加える。

④　これにヘキサン 100mL を加え５分間振とう抽出する。

⑤　この抽出操作を計２回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、30℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10mL まで濃縮する。

⑥　更に窒素ガスを穏やかに吹き付けて約 5mL とし、前処理液とする。

b)　試験溶液の作製

① 前処理液を含水フロリジルカラム(10×300mm のカラムに 5g の含水フロリジルをヘキサンで湿式充填し、この上層に硫酸ナトリウムを 1cm の高さに層積して調製)に負荷する。

② 受器を設置し、1mL 強/分の速度で液面をカラムヘッド面まで下げてから、ヘキサン 50mL[8]を同速度で流す。このヘキサン溶出液は捨てる。

③ 再び、受器を変えてヘキサンが途切れないようにアセトニトリル（1vol%）を含むヘキサン溶液 100mL[9]を用いて、1mL 強/分の速度で溶出させる。

④ この溶出液は硫酸ナトリウムで脱水後、30℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10mL 弱まで濃縮する。

⑤ 更に窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1mL[10]にして、試験溶液とする。

⑥ 但し、クリーンアップ不足である場合には、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィー[11]、または活性炭含有フロリジルカラムクロマトグラフィー[12]を行う。

⑦ なお、内標準法で測定する場合には、試験溶液に内標準液を所定量添加後、GC/MS に注入する。

c) 空試験溶液の作製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(5) サロゲート法で測定しない場合には省略する。

注(6) アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

注(7) ヘキサンの沸点は 68.8℃であり、アセトニトルの沸点は 81.6℃であるので、アセトニトリルが残留すると、次の濃縮操作でアセトニトリルが残留する。アセトニトリルが残留するとカラムクロマトグラフィーに影響するので、5%塩化ナトリウムの洗浄は充分に行う必要性がある。

注(8) 含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第 1 分画には、分子状硫黄が溶出してくる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーだけのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、試験溶液を還元銅カラムに通して、硫黄を除去する。

注(9) あらかじめ含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける DEHA の溶出パターンと回収率を確認しておく。

注(10) DEHA の感度は良くないので、0.25mL まで濃縮する場合が多い。

注(11) 試験溶液を含水シリカゲルカラム(10×300mm のカラムに 5g の含水シリカゲルをヘキサンで湿式充填し、この上層に硫酸ナトリウムを 2cm の高さに層積して調製)に負荷し、ヘキサン 50mL を流し、溶出液を捨てる。次に、アセトン／ヘキサン(5：95)50mL を流し、この溶出液を、以下含水フロリジルカラムの場合と同様に、濃縮操作を行い、試験溶液を作製する。なお、含水シリカゲルは以下のように作成する。カラムクロマトグラフ用シリカゲルを 130℃で約 15 時間加熱後、透明摺り合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで放冷する。シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して精製水 5g を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで、静かに混合する。更に振とう器で 30 分振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

注(12) 試験溶液を活性炭フロリジルカラム(10×300mm のカラムに 5g の 5%活性炭含有 5%含水フロリジルをヘキサンで湿式充填し、この上層に硫酸ナトリウムを 2cm の高さに層積して調製)に負荷し、ヘキサン 50mL を流し、溶出液を捨てる。次に、アセトン／ヘキサン(2＋98)50mL を流し、この溶出液を、以下含水フロリジルカラムの場合と同様に、濃縮操作を行い、試験溶液を作製する。なお、含水活性炭フロリジルは以下のように作成する。精製活性炭 5g と 5%含水フロリジル 95g を透明摺り合わせ共栓付き

三角フラスコに入れ、振とう器で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中に保存する。精製活性炭とはダルコ G 活性炭 100g を 2L の分液ロートにとり、ベンゼン 1L で 30 分間振とう洗浄する。静置後、沈降した活性炭を別の分液ロートに移し、アセトン 1L つづいてベンゼン 1L で洗浄する。沈降した活性炭をガラスファイバーろ紙で減圧濾過し、少量のアセトンでろ過・洗浄する。130℃で乾燥後、乳鉢で粉砕し、更に 130℃で乾燥した後、透明摺り合わせ三角フラスコに移し、密栓し、デシケーター中に保存する。

(5)　測定

a)　GC/MS 測定条件[13]

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン
（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）
カラム温度：50℃(2min)→(約 10℃/min)→260℃（10min）
注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式（60sec)、1μL 注入
キャリヤーガス：Ｈｅ、平均線速度：40cm／秒

②　質量分析計(MS)

イオン化法：EI
イオン化電圧：70V
イオン源温度：220～280℃（機種により 200℃以下でも可能）
検出法：SIM 検出法[14]

③　定量イオン：（　）内は確認用イオン

DEHA：129(147)
サロゲート物質の測定質量数(m/ｚ)：以下の通り
DEHA－d_8：137
内標準物質の測定質量数(m/ｚ)：以下の通り
フルオランテン－d_{10}：212

b)　検量線

①　絶対検量線法を用いる場合は、所定濃度の DEHA を調製し、それぞれ 1μL を GC に注入し、得られた DEHA のピーク面積値（または高さ）から検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

②　内標準法を用いる場合は、所定濃度の DEHA に所定量のフルオランテン－d_{10} を加え、その 1μL を GC に注入し、DEHA とフルオランテン－d_{10} とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

③　サロゲート物質を用いる場合は、所定濃度の DEHA に所定量の DEHA－d_8 を加え、以下内標準法と同様に行う。

c)　試料の測定

試験溶液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

d)　定量及び計算[15]

絶対検量線法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた DEHA のピーク面積値（または高さ）から検量線により検出量を求める。

内標準法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた DEHA とフルオランテン－d_{10} とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。

次に、検出量、注入量、試料採取量及び試験溶液量などから試料中の DEHA 濃度を計算する。

次式で試料中の DEHA 濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

サロゲート物質を用いる場合は、試験溶液1μLをGCに注入し、得られたDEHAとDEHA－d_8とのピーク面積値（高さ）の比から検量線により検出量を求める。これに添加したDEHA－d_8の重量を乗じてDEHAの重量を求め、これを試料量で除して算出する。なお、サロゲート物質(DEHA－d_8)と内標準物質(フルオランテン－d_{10})とのピーク面積値（高さ）の比を求め、相対感度係数からサロゲート物質(DEHA－d_8)の重量を求め、その時の回収率を求める。この回収率が70～130％の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

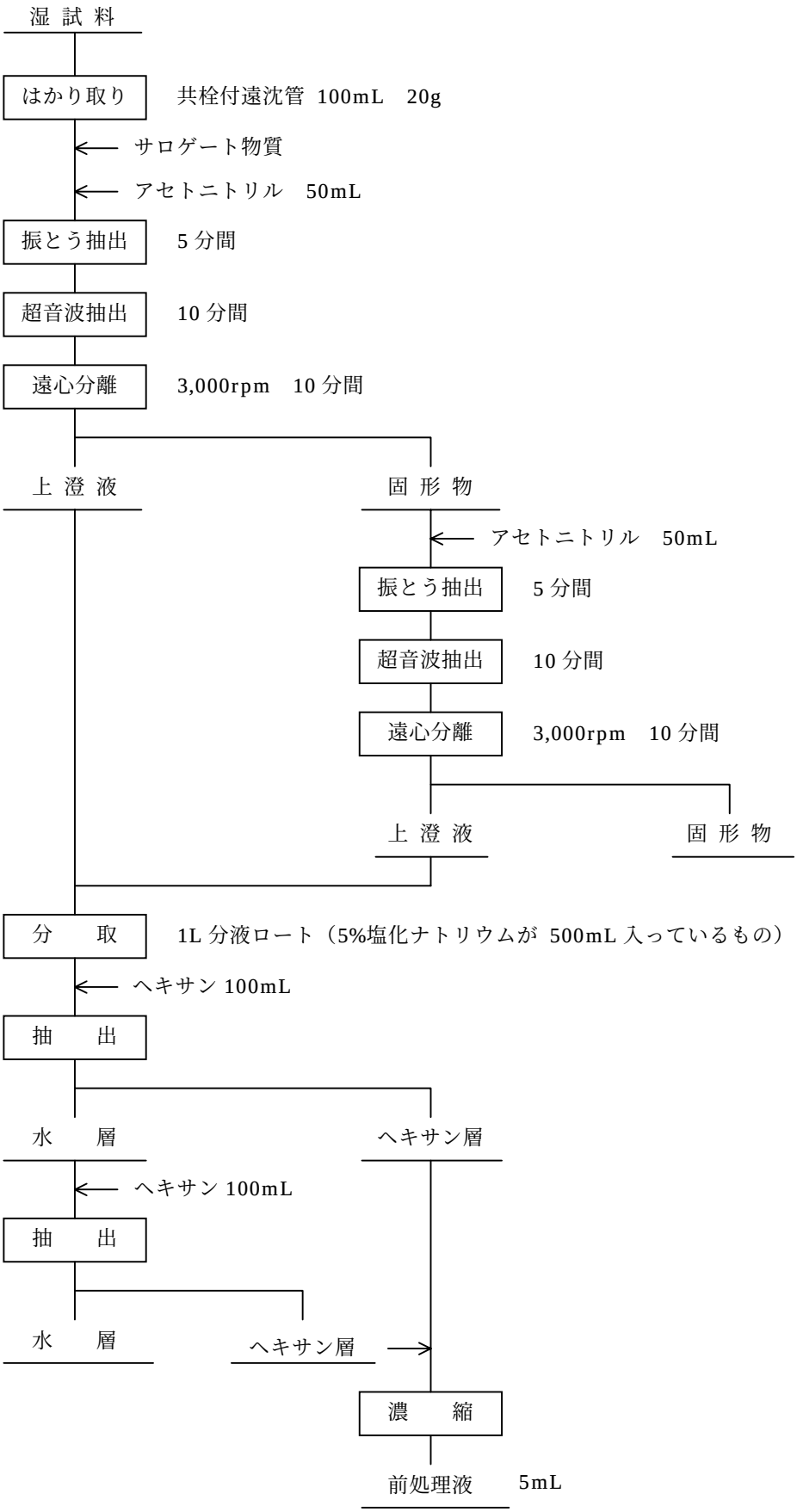
注(13) セプタムブリードがあるので、セプタムを GC に装着し、270℃にして 1 晩パージしたものを使用する。注入口に油滴等が付着し、ピーク分離の悪化等が認められたら、インジェクトライナーの交換が必要である場合がある。

注(14) 十分な感度が得られる場合には SIM 測定の代わりにスキャン測定でもよい。

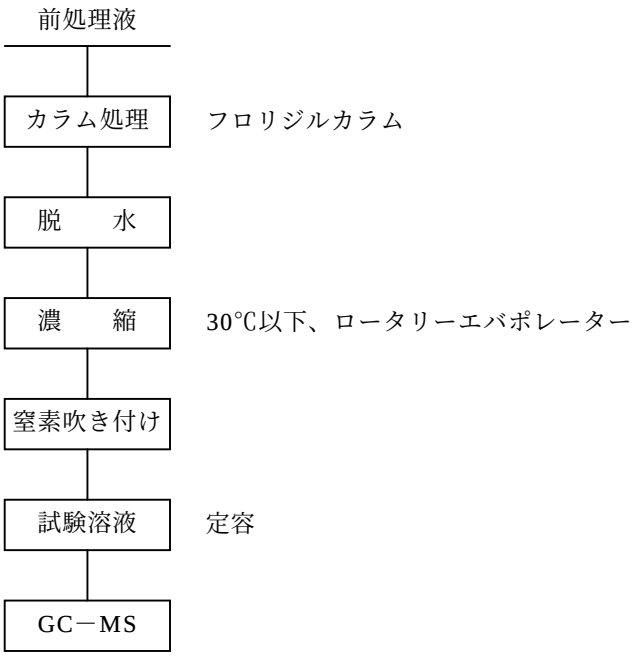
注(15) 絶対検量線法では定量値のばらつきが大きいので、内標準法またはサロゲート法を推奨する。

備考 1　ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜上、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等または同等以上の品質・性能のものを用いても良い。

(6) 分析フローシート


湿 試 料
はかり取り
共栓付遠沈管 100mL 20g
サロゲート物質
アセトニトリル 50mL
振とう抽出
5 分間
超音波抽出
10 分間
遠心分離
3,000rpm 10 分間
上 澄 液
固 形 物
アセトニトリル 50mL
振とう抽出
5 分間
超音波抽出
10 分間
遠心分離
3,000rpm 10 分間
上 澄 液
固 形 物
分 取
1L 分液ロート（5%塩化ナトリウムが 500mL 入っているもの）
ヘキサン 100mL
抽 出
水 層
ヘキサン層
ヘキサン 100mL
抽 出
水 層
ヘキサン層
濃 縮
前処理液
5mL

Ⅱ6.9　アジピン酸ジ―2―エチルヘキシル(DEHA)



6.10　フェノール類

6.10.1　フェノール類

フェノール類とは、次に挙げる物質を示す。

・アルキルフェノール類

4－t－ブチルフェノール、4－n－ペンチルフェノール、4－n－ヘキシルフェノール、4－ヘプチルフェノール、4－t－オクチルフェノール、4－n－オクチルフェノール、ノニルフェノール

・ビスフェノールA及びクロロフェノール類

ビスフェノールA、2,4－ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール

(1)　測定方法の概要

試料を酸性条件下、アセトンで抽出後、塩化ナトリウム溶液を加えてジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を脱水、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップする。アルキルフェノール類はそのまま、ビスフェノールA及びクロロフェノール類はトリメチルシリル化を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**アセトン：**残留農薬試験用。100mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

b)　**ジクロロメタン：**残留農薬試験用。300mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

c)　**エタノール：**残留農薬試験用。300mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

d)　**硫酸ナトリウム：**残留農薬試験用。または特級試薬を 700℃で 8 時間加熱後、放冷したもの。

e)　**塩化ナトリウム：**残留農薬試験用。または特級試薬を 700℃で 8 時間加熱後、デシケーターで放冷したもの。

f)　**精製水及び 5%塩化ナトリウム水溶液：**蒸留水(5%塩化ナトリウム水溶液)を活性炭カートリッジで処理したもの。

g)　**シリカゲルカラム：**残留農薬分析用(60/100 メッシュ)を 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後 1 日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、シリカゲルカラムは、ロットごとに活性が異なるので、ロット毎に溶出パターンを確認する。

h)　**5%シリカゲルカラム：**シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して精製水 5mL を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう機で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で更に 15 時間以上放置する。

i)　**還元銅：**有機元素分析用還元銅(60～80 メッシュ)。使用直前に使用する溶媒で洗浄する。ヘキサン中で保存する。

j)　**ヘリウムガス**

k)　**窒素ガス：**JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999vol%以上)。

l)　**アルキルフェノール類標準液：**全ての標準原液及び標準液は、暗所－20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

①　**4－t－ブチルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－t－ブチルフェノール標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL にとり、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

②　**4－n－ペンチルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－n－ペンチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にとり、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

③　**4－n－ヘキシルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－n－ヘキシルフェノール標準品 0.100g

を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

④　**4－ヘプチルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－ヘプチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑤　**4－t－オクチルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－t－オクチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑥　**4－n－オクチルフェノール標準液(1mg/mL)：**4－n－オクチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑦　**ノニルフェノール標準液(1mg/mL)：**ノニルフェノール標準原液標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

m)　**混合標準液(各アルキルフェノール類 10μg/mL)：**全量フラスコ 100mL にアルキルフェノール類標準原液 1mL を採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

n)　**内標準物質：**ナフタレン－d_8、フェナントレン－d_{10} の 10μg/mL アセトン溶液を調製する。

o)　**ビスフェノール A 及びクロロフェノール類標準液：**全ての標準原液及び標準液は、暗所－20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

①　**ビスフェノールＡ標準液(1mg/mL)：**ビスフェノールＡ標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

②　**2,4－ジクロロフェノール標準液(1mg/mL)：**2,4－ジクロロフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

③　**ペンタクロロフェノール標準液(1mg/mL)：**ペンタクロロフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

p)　**混合標準液(各フェノール類 10μg/mL)：**全量フラスコ 100mL に各標準原液 1mL を採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

q)　**内標準物質：**ピレン－d_{10} の 1μg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。

r)　**サロゲート物質(ビスフェノールＡ－d_{16})：**ビスフェノールＡ－d_{16} 及び 4-n-**ノニルフェノール**－d_{10} の 10μg/mL アセトン溶液を調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**共栓付遠沈管：**容量 100mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

b)　**振とう器**

c)　**超音波照射器：**超音波洗浄機でもよい。

d)　**遠心分離器：**3,000rpm 遠心分離可能なもの。定温（約 15℃）に保てる機器が望ましい。

e)　**分液ロート：**容量 1L のもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

f)　**ナス型フラスコ：**容量 200mL 及び 500mL の共通すり合せで濃縮装置に接続できるもので、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

g)　**共栓試験管:**容量 10～20mL 目盛付きのもので､あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

h)　**濃縮器：**KD 濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

i)　**シリカゲルカラム：**テフロンコック付きの長さ 30cm、内径 10mm のガラスカラムに 5%シリカゲル 15g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 100mL で洗浄する。

j)　**マイクロシリンジ：**容量 1～10μL のもの。

k)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

キャピラリーカラム(1)：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを

0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

② 質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

注(1) 例えば、J＆W DB－5ms、Restek Rtx－5、HP HP－5ms、Supelco SPB－5、SGE BPX－5 等がある。

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① 湿泥 20～30g と濃塩酸 5mL 及びサロゲート物質(ビスフェノールＡ－d_{16}、2μg）を 100mL 共栓付遠沈管にとり、アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。

② 更に、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みを回収する。

③ この抽出分離操作を計 3 回行い、抽出液を合わせて 5%塩化ナトリウム溶液 500mL を入れた 1L 分液ロートに加える。これにジクロロメタン 50mL を加え 10 分間振とう抽出する。

④ この抽出操作を計 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーター(または KD 濃縮装置)と窒素吹き付けで約 0.5mL まで濃縮して前処理液とする。

b) クリーンアップ

① ジクロロメタン前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。

② 少量のジクロロメタンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 100mL を流し、溶出液は捨てる。

③ 次にアセトン 100mL を流す(2)。

④ 得られた溶出液をロータリーエバポレーターと窒素吹き付けで約 2mL まで濃縮する。

⑤ その溶液をジクロロメタンに転溶して硫酸ナトリウムで脱水する。

⑥ 窒素吹き付けで約 2mL まで濃縮する。

c) 試験溶液の作製

① 濃縮液をアルキルフェノール類用とビスフェノールＡ及びクロロフェノール類用の 2 つに分ける。

② アルキルフェノール類用は内標準液(ナフタレン－d_8及びフェナントレン－d_{10}の各 1μg/mL ヘキサン溶液)1mL を添加後、更に窒素気流吹き付けで 1mL まで濃縮する。

③　ビスフェノールA及びクロロフェノール類用にN,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide 200μLを加え、すばやく栓をして良く振り混ぜた後、室温で1時間放置させ、誘導体化する。

④　この後、窒素ガスを吹き付けて0.2～0.3mLまで濃縮する。

⑤　内標準液(ピレン－d_{10} 1μg/mLジクロロメタン溶液)1mLを添加後、更に1mLまで濃縮し、試験溶液とする(3)。

d)　空試験溶液の作製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(2)　事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及びアセトンの量を求めておく。

注(3)　誘導体化後、窒素ガスを吹き付けて濃縮する際、ビスフェノールAと2,4－ジクロロフェノールのTMS誘導体は乾固しても安定であるが、ペンタクロロフェノールのTMS誘導体は誘導体化試薬のN,O－bis(trimethylsily)trifluoroacetamideがある程度残存していないと、元のペンタクロロフェノールに戻ってしまうために乾固してはならない。また、十分な精度管理を実施すれば、アルキルフェノール類もTMS誘導体化してもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MSの分析条件の設定を行う。GC/MSの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン
　内径0.25mm、長さ30m、液相膜厚0.25μm
カラム温度：60℃(1min)→(10℃/min)→280℃(5min)
注入口温度：280℃
試料導入方法：スプリットレス方式(60sec), 1μL注入
キャリヤーガス：ヘリウム,平均線速度：40cm／sec
インターフェース温度：280℃

②　質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化(E1)法
電子加速電圧：70V
イオン源温度：250℃
検出法：SIM検出法

③　ＭＳに質量校正用標準物質（PFTBAまたはPFK）を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300程度以上の範囲で1質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

b)　検量線

①　誘導体化なしの場合

毎測定時に検量線を作成する。混合標準液 1～数mLに所定量の内標準を加え、その1μLをGCに注入し、各対象物質と内標準とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質毎の検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限及び定量上限と予想される濃度レベルを含む5段階以上とする。

②　誘導体化の場合

毎測定時に検量線を作成する。混合標準液 1～数 mL に所定量の内標準（サロゲート物質）を加え、窒素ガスを吹きつけて 0.5mL 程度に濃縮し、「(4)試料採取と前処理試料 c」」に従って操作を行い、得られた試験溶液の 1μL を GC に注入する。各対象物質のトリメチルシリル体と内標準（サロゲート物質）とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質毎の検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限及び定量上限と予想される濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

c)　試料の測定

①　測定対象物質及び内標準物質（サロゲート物質）のモニターイオン(表 6.10－1、表 6.10－2 に示す質量数 (4))を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

②　検量線作成後、試験溶液、空試験溶液及び添加回収試験液の 1μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③　一定時間ごとに、検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の 20%以内の変動であることを確認する。この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

④　①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上のモニターイオンのピーク面積比を計算する。

⑤　測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める。

表 6.10－1　アルキルフェノール類対象物質の測定イオン及び保持指標

化合物名	CAS Registry Number	PTRI*	測定イオン	
			定量用	確認用
4－t－ブチルフェノール	98－54－4	1306	135	107
4－n－ペンチルフェノール	14938－35－3	1461	107	164
4－n－ヘキシルフェノール	2446－69－7	1522	107	178
4－ヘプチルフェノール	1987－50－4	1668	107	192
4－t－オクチルフェノール	140－66－9	1614	135	107
4－n－オクチルフェノール	1806－26－4	1770	107	206
ノニルフェノール	104－40－5	1669－1801	135	107
ナフタレン－d_8	－	<1200	136	
フェナントレン－d_{10}	－	1794	188	

*： PTRI, Programmed Temperature Retention Index

注(4)　定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

表 6.10－2　ビスフェノールA及びクロロフェノール類対象物質の測定イオン及び保持指標

化合物名	PTRI	測定イオン 定量用	確認用
ビスフェノールAのTMS体	2230	357	372
2,4－ジクロロフェノールのTMS体	1372	219	234
ペンタクロロフェノールのTMS体	1883	323	338
ビスフェノールA－d_{16}のTMS体	－	368	386
ピレン－d_{10}	2140	212	

＊：PTRI, Programmed Temperature Retention Index

PTRIはn－アルカン基準物質とし、液相として5%フェニルメチルシリコンを用いた時の値である。

d)　同定、定量及び計算

①　同定

対象物質あるいはそのトリメチルシリル体の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間の±5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内の差で合っておれば、物質が存在していると見なす。

②　定量(5)

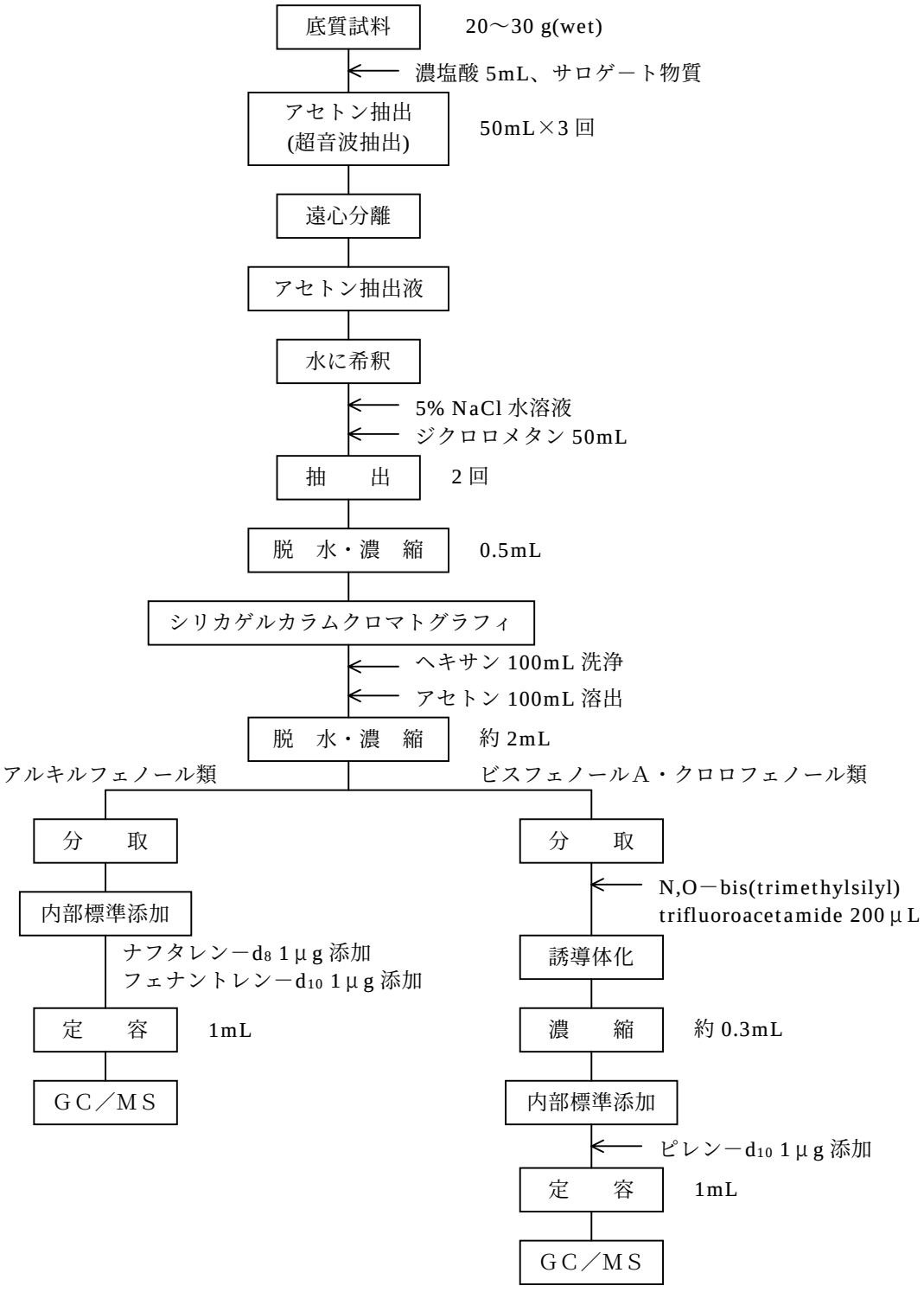
得られた各対象物質のあるいはそのトリメチルシリル体と内標準（サロゲート物質）とのピーク面積値（高さ）の比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量などから次式により、試料中の対象物質の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(5)　ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるので、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と合っているいくつかのピークを合計して定量してもよい。

(6) 分析フローシート


底質試料
20～30 g(wet)
濃塩酸 5mL、サロゲート物質
アセトン抽出
(超音波抽出)
50mL×3 回
遠心分離
アセトン抽出液
水に希釈
5% NaCl 水溶液
ジクロロメタン 50mL
抽　出
2 回
脱　水・濃　縮
0.5mL
シリカゲルカラムクロマトグラフィ
ヘキサン 100mL 洗浄
アセトン 100mL 溶出
脱　水・濃　縮
約 2mL
アルキルフェノール類
ビスフェノールA・クロロフェノール類
分　取
内部標準添加
ナフタレン－d8 1μg 添加
フェナントレン－d10 1μg 添加
定　容
1mL
GC／MS
分　取
N,O－bis(trimethylsilyl)
trifluoroacetamide 200μL
誘導体化
濃　縮
約 0.3mL
内部標準添加
ピレン－d10 1μg 添加
定　容
1mL
GC／MS

6.10.2　参考法：エチル誘導体化法

(1)　測定方法概要

試料はメタノール抽出し、メタノール飽和ヘキサンで洗浄する。塩化ナトリウム溶液で希釈し、ジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を水洗し、脱水後濃縮乾固し、エチル化を行い、フロリジルカートリッジカラムによりクリーンアップを行い濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**市販ミネラルウォーター

b)　**ジクロロメタン：**残留農薬試験用。100mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

c)　**アセトン：**残留農薬試験用。100mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

d)　**ヘキサン：**残留農薬試験用。100mL を約 1mL に濃縮し、その 1μL について対象物質に相当する保持時間にピークのないもの。

e)　**メタノール：**残留農薬分析用

f)　**エタノール：**残留農薬分析用

g)　**酢酸メチル、ジエチル硫酸：**試薬 1 級

h)　**水酸化カリウム：**試薬特級

i)　**硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：**残留農薬分析用

j)　**フロリジルカラム：固相カートリッジ（クリンアップ用）：**ここではウォーターズ社製 Sep－Pak ・ Cartridges Florisil を使用したが、同等品であれば他の製品でも良い（備考 1)。

k)　**対象物質：**市販標準試薬

l)　**内標準物質：**（アセナフテン－d_{10}、フェナンスレン－d_{10}）市販標準試薬

m)　**標準液の調製：**各対象物質の 100μg/mL（ノニルフェノールは 1,000μg/mL）アセトン溶液を調製する(1)。これを適宜アセトンで希釈して所定の標準混合液を調製する。検量線作成時は、1μg/mL（ノニルフェノールは 10μg/mL）を使用する(2)。

注(1)　ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるので他の物質の 10 倍濃度とする。また、通常環境中には他の物質よりも存在量が多いので、10 倍濃度としたほうが好都合である。

注(2)　検出限界を 10 倍下げる方法を採用する場合は、標準混合溶液の濃度も 1/10 とする。

(3)　器具及び装置

a)　**ＫＤ濃縮器**

b)　**超音波照射器：**超音波洗浄機でも良い

c)　**遠心分離器**

d)　**分液ロート**

e)　**ＫＤ濃縮管（10mL　標線付き）**

f)　**小ロート**

g)　**湯浴**

h)　**共栓付遠心管：**容量 100mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

e)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

② 質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① 底質試料 10g を 100mL 共栓付遠心管にとり、メタノール 30mL を加え、スパーテルでかき混ぜて良く混合し、超音波照射器を用いて 10 分間抽出を行う。

② 3,000rpm で 10 分間遠心分離を行い上澄液を 100mL 容分液ロートに取る。

③ この操作をもう一度繰り返し、上澄液を合わせる。

④ これにメタノール飽和ヘキサン 20mL を加えて振とうし、静置する。

⑤ メタノール層を、あらかじめ 5%塩化ナトリウム溶液 200mL を入れた分液ロートに入れ、ジクロロメタン 50mL を加えて振とう抽出を行う。

⑥ ジクロロメタン 50mL による抽出をもう一度繰り返し、抽出液を合わせる。

⑦ この抽出液に水 50mL を加えて振とうし、水洗を行う。

⑧ ジクロロメタン層を硫酸ナトリウムで脱水し、ＫＤ濃縮器で 5mL 程度まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固する。

b) 試験溶液の作製

① 誘導体化及びケン化処理：乾固した試料に 1mol/L－KOH/エタノール溶液 0.5mL を加え(3)、次いでジエチル硫酸 0.2mL を加え(4)室温で 10 分間放置する。これに 1N－KOH/エタノール溶液を 5mL の標線まで加え、栓をして 70℃の湯浴に１時間放置する(5)。

② 抽出及びクリーンアップ：室温に戻した試料に 8mL の標線まで水を加え、良く振り混ぜて固形物を溶解させる(6)。これに内標準液（各 0.5μg/mL　ヘキサン溶液）1.0mL を加え栓をして激しく振り混ぜて静置する(7)。あらかじめ 10mL KD 濃縮管に小ロートをセットし、軽く綿栓をした上に約 3g の硫酸ナトリウムを乗せておく。パスツールピペットを用いてヘキサン層の約 0.7mL をとり、硫酸ナトリウムの上にしみ込ませ、ヘキサン 3mL で溶出させる(8)。このものを窒素気流下で乾固し、エーテル(4vol%)を含むヘキサン溶液 1mL を加えて溶解させる。この溶液を、あらかじめエーテル(4vol%)を含むヘキサン溶液 10mL で洗浄したフロリジルカートリッジに負荷し、エーテル(4vol%)を含むヘキサン溶液で展開させ、最初からの溶出液 8mL を採取する(9)。これを窒素気流下で 0.5mL まで濃縮し試験溶液とする。

c) 空試験溶液の作製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(3)　1mol/L KOH/エタノール溶液を加えてから、KD 濃縮管を軽く振り、窒素気流で乾固したときに濃縮管内面に付着している試料にも良く接触させるようにする。

注(4)　ジエチル硫酸を加えたらすぐに軽くふりまぜる。しばらくすると硫酸カリウム生成により固化するから。また、ジエチル硫酸はアルキル化剤であり有害であるので皮膚への接触には注意する。皮膚に付いたときは直ちに石鹸で良く洗う。（ジメチル硫酸よりは有害性は小さい）

注(5)　ケン化処理である。この操作によりフェネトール体と極性の似かよったエステル類を加水分解し、あとのフロリジルカートリッジによるクリーンアップを効果的なものにする。検量線用試験溶液作製ではこの操作は不要である。

注(6)　固形物が溶解しにくいときはスパーテルで軽くつついて壊すと簡単に溶解する。

注(7)　この段階で内標準を入れる。フェネトール体と内標準物質とは物理化学的な性質がにており、液々分配及びフロリジルカラムでの挙動もほとんど同じであるので、操作途中で添加しサロゲート的役割を持たせる。

注(8)　すでに内標準を加えサロゲート的性格を持たせてあるので、ヘキサン層の全量を採取する必要はない。

注(9)　使用するフロリジルカートリッジは、事前に溶出パターンをチェックしておく。通常実試料の場合は標準液の場合より早く溶出するので、標準液での溶出液量を採取すればよい。また、開封したカートリッジは必ずシリカゲルの入ったデシケーター内に保存する。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン(10)
　内径0.32mm, 長さ25m, 液相膜厚0.52μm
カラム温度：60℃（１min)→(15℃／min)→280℃（5min）
注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式（90sec）、１μL注入
キャリヤーガス：He　カラムヘッド圧　7.5psi
インターフェース温度：　250℃

②　質量分析計（MS）

イオン化法：EI
電子加速電圧：70Ｖ
イオン源温度：250℃
検出法：SIM 検出法

MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、ＭＳの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

b)　検量線

①　標準混合液（各 1.0μg/mL、ノニルフェノールは 10μg/mL アセトン溶液）を 0～1.0mL の

範囲で段階的に 10mL 容 KD 濃縮管にとり、窒素気流で乾固する。

② 1moL/L－KOH/エタノール溶液 0.5mL を加え、更にジエチル硫酸 0.2mL を加え室温に 10 分間放置する。

③ これに、1mol/L－KOH/エタノール溶液を 5mL 標線まで加え、次いで水を 8mL 標線まで加え、栓をし振り混ぜて固形物を溶解させる。

④ 内標準液（各 0.5μg/mL ヘキサン溶液）1.0mL を加え、栓をして激しく振り混ぜる。

⑤ 静置後、パスツールピペットでヘキサン層の約 0.7mL をとり、少量の硫酸ナトリウムを加えて脱水する。

⑥ この１μL を GC/MS に注入し、各対象物質（エチル化物）と内標準とのピーク面積比から検量線を作成する。

⑦ この検量線用試験溶液は一度作成すると何度でも使用できる(11)。

c) 試料の測定

① 測定対象物質及び内標準物質のモニターイオン(表 6.10－3 に示す質量数(12))を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

② 検量線作成後、空試験溶液、試験溶液及び添加回収試験液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③ 一定時間毎に、検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の±20%以内の変動であることを確認する。この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

表 6.10－3　対象物質及び内標準物質の測定イオン

化合物名	測定イオン	
	定量用	確認用
４－t－ブチルフェノール	163	178
４－n－ペンチルフェノール	192	135
４－n－ヘキシルフェノール	206	135
４－t－オクチルフェノール	163	135
４－n－ヘプチルフェノール	135	220
４－n－オクチルフェノール	234	135
ノニルフェノール	177	163
ビスフェノールA	269	284
アセナフテン－d_{10}	164	
フェナンスレン－d_{10}	188	
フルオランテン－d_{10}	212	

4－t－ブチルフェノール、4－n－ペンチルフェノール、4－n－ヘキシルフェノール、4－t－オクチルフェノールはアセナフテン－d_{10} を、4－n－ヘプチルフェノール、4－n－オクチルフェノール、ノニルフェノールはフェナンスレン－d_{10}を、ビスフェノールAはフルオランテン－d_{10}を内標準として定量する。

d)　同定、定量及び計算

①　同定

対象物質（エチル化物）の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内の差で合っておれば、物質が存在していると見なす。

②　定量(13)

得られた各対象物質と内標準とのピーク面積比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量などから次式により試料中の対象物質の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

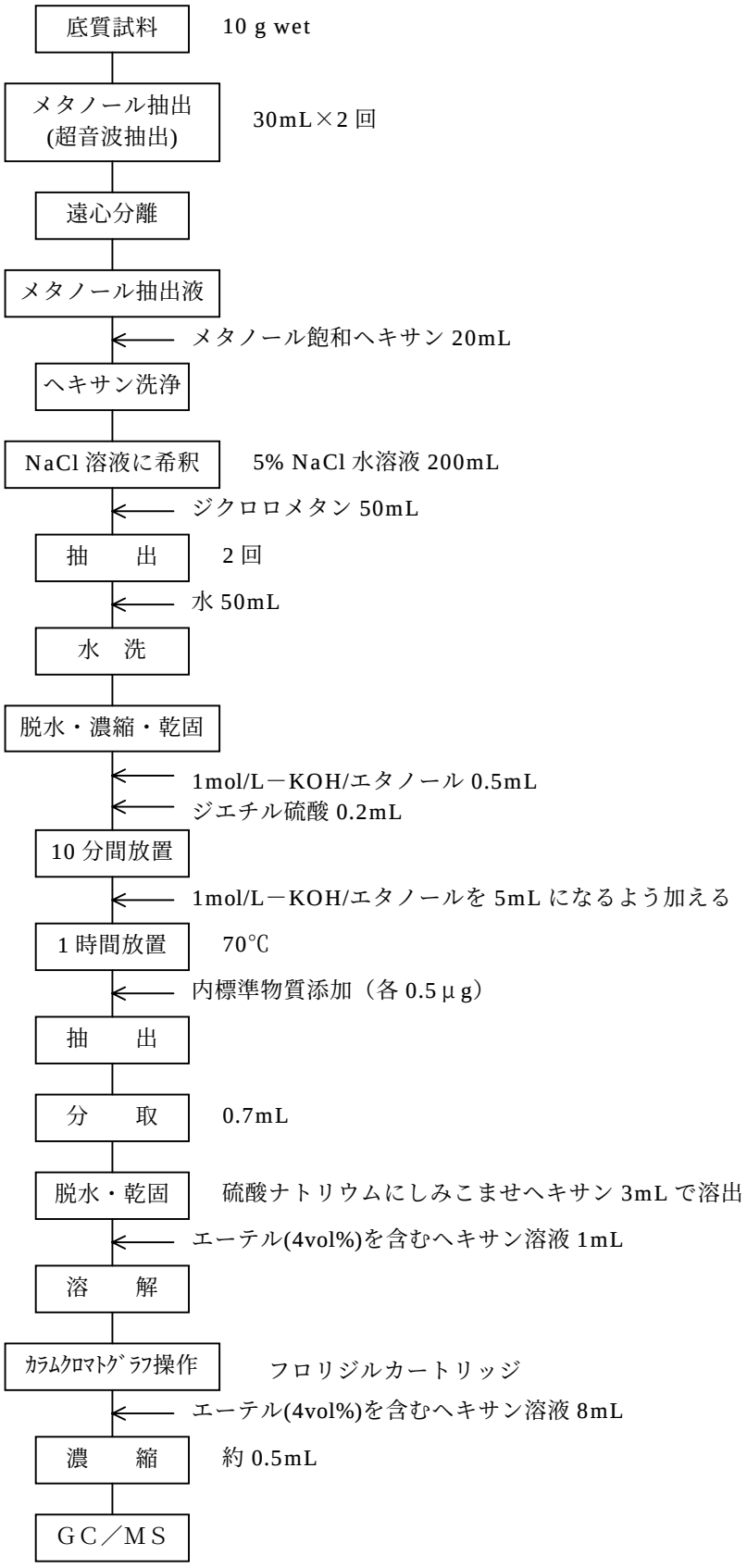
注(10) 例えば、J＆W DB－5ms、Restek Rtx－5、HP HP－5ms、Supelco SPB－5、SGE BPX－5 等がある。

注(11) フェネトール体は原体のフェノールよりも安定であり、検量線用標準液は測定のたびごとに作製する必要はない。冷蔵庫内に保管すれば半永久的に使用できる。

注(12) 定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

注(13) ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるので、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と合っているいくつかのピークを合計して定量してもよい。

(6) 分析フローシート


底質試料
10 g wet
メタノール抽出
(超音波抽出)
30mL×2 回
遠心分離
メタノール抽出液
メタノール飽和ヘキサン 20mL
ヘキサン洗浄
NaCl 溶液に希釈
5% NaCl 水溶液 200mL
ジクロロメタン 50mL
抽　　出
2 回
水 50mL
水　洗
脱水・濃縮・乾固
1mol/L－KOH/エタノール 0.5mL
ジエチル硫酸 0.2mL
10 分間放置
1mol/L－KOH/エタノールを 5mL になるよう加える
1 時間放置
70℃
内標準物質添加（各 0.5μg）
抽　　出
分　　取
0.7mL
脱水・乾固
硫酸ナトリウムにしみこませヘキサン 3mL で溶出
エーテル(4vol%)を含むヘキサン溶液 1mL
溶　　解
ｶﾗﾑｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ操作
フロリジルカートリッジ
エーテル(4vol%)を含むヘキサン溶液 8mL
濃　　縮
約 0.5mL
ＧＣ／ＭＳ

6.11　エストラジオール類

対象物質：17α－エストラジオール、17β－エストラジオール、エチニルエストラジオール

6.11.1　メチル誘導体化・GC/MS－SIM 法

(1)　測定方法の概要

サロゲート物質を添加し、メタノールで抽出した後、メタノール／ヘキサン分配を行う。ジクロロメタンに転溶後脱水濃縮・乾固し、ジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 1mL で溶解し、硫酸ナトリウムで脱水し、フロリジルカートリッジカラムで誘導体化前のクリーンアップを行う。溶出液を乾固し、ジメチル誘導体化処理を行う。反応終了後、KOH／エタノール溶液と水を加えて 70℃で 1 時間アルカリ分解を行う。内標準（クリセン－d_{12}）のヘキサン溶液を加えて振とうし、ヘキサン層をフロリジルカートリッジカラムでクリーンアップし、濃縮して GC/MS－SIM で測定する。

今回の調査では遊離のエストラジオールのみを対象とし、抱合体の分解処理は行わないこととする。

(2)　試薬

a)　**水：**市販ミネラルウォーター
b)　**L－アスコルビン酸：**試薬特級
c)　**n－ヘキサン：**残留農薬分析用
d)　**ジクロロメタン：**残留農薬分析用
e)　**アセトン：**残留農薬分析用
f)　**メタノール：**残留農薬分析用
g)　**エタノール：**残留農薬分析用
h)　**エチルエーテル：**残留農薬分析用
i)　**酢酸メチル：**試薬1級
j)　**ジメチル硫酸：**試薬1級（新しく購入したものを使用すること）
k)　**硫酸ナトリウム：**残留農薬分析用
l)　**塩化ナトリウム：**残留農薬分析用
m)　**過塩素酸マグネシウム：**元素分析用（20～48 mesh）
n)　**1mol/L－NaOH／メタノール溶液：**2gの水酸化ナトリウムにメタノールを加えて50mLとし、時々振り混ぜて溶解させる。（調製時に絶対に水を加えないこと。）吸水しないように密栓して室温で保存する。
o)　**1mol/L－KOH/エタノール溶液：**56gの水酸化カリウムに水50mLを加え、ホットプレートで加熱して溶解させる。これを熱いうち（冷えると固まるから）に約950mLのエタノールに加えて調製する。使用後は冷蔵庫内に保管すると長期にわたり安定である。（室温に放置しておくと徐々に黄色化する。）
p)　**フロリジルカートリッジカラム：**ウォーターズ社製　Sep－Pak　Cartridges Florisil等（備考1）。
q)　**C18カートリッジ：**ウォーターズ社製　Sep－Pak　Plus C18 Cartridges等（備考1）。
r)　**対象物質：**市販標準試薬
s)　**サロゲート物質：**17β－エストラジオール－16,16,17－d_3、
　17β－エストラジオール－2,4,16,16－d_4（市販標準試薬）
t)　**内標準物質：**クリセン－d_{12}（市販標準試薬）
u)　**標準液の調製 (1)：**各対象物質の1.0μL/mL（標準混合液A）及び0.1μg/mL（標準混合液B）アセトン溶液を調製する。
　サロゲート溶液は、17β－エストラジオール－2,4,16,16－d_4または17β－エストラジオール

－16,16,17－d_3　1.0μg/mLアセトン溶液を調製する。内標準液は、クリセン－d_{12}　0.005μg/mL（内標準液A）及び0.0005μg/mL（内標準液B）ヘキサン溶液を調製する。検量線作成時には標準液Aを使用する。

注(1)　混合標準、サロゲート及び内標準液の濃度は使用するMSの感度に合わせて調製しても良い。

(3)　器具及び装置

a)　パスツールピペット

b)　超音波洗浄機：底質試料からの抽出に用いる。

c)　遠心分離器：底質の液固分離に用いる。

d)　KD濃縮器またはロータリーエバポレーター

e)　恒温水槽：試験溶液の濃縮・乾固及びアルカリ分解に用いる。

f)　脱水管：パスツールピペットの細くなった部分を切断し、グラスウールを詰め、過塩素酸マグネシウムを充てんし、グラスウールで栓をする。（長さ約10cm）このものを3本作製し、直列に繋いで使用する。

g)　10mL容丸底型KD濃縮管

h)　10mL容微量用KD濃縮管：最終試験溶液の調製時に用いる。最終試験溶液量が10～50μLでマイクロシリンジでサンプリングが可能なもの。先端の内径が2～3mmと極細のもの。

i)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

インターフェース部温度：150～280℃

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（ＥＩ法）

検出方式：選択イオン検出法(ＳＩM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

a)　前処理

①　湿泥 10g(2)を 50mL 容遠沈管にとり、サロゲートを添加し(3)、メタノール 30mL を加え、スパーテルでかき混ぜて良く混合し、超音波洗浄器を用いて 10 分間抽出を行う。

② 3,000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄液を 100mL 容分液ロートに取る。
③ 残渣には更にメタノール 30mL を加え、同じ抽出操作を行い、上澄液を合わせる。
④ これにメタノール飽和ヘキサン 20mL を加え、振とう後、静置する。
⑤ メタノール層（下層）を、5%塩化ナトリウム水溶液 200mL を入れた 500mL 容分液ロートに入れ、ジクロロメタン 50mL を加え、振とう抽出を行い、静置後ジクロロメタン層を 300mL 容三角フラスコに取る。
⑥ 水層は、更にジクロロメタン 50mL で抽出し、抽出液を合わせる。
⑦ 硫酸ナトリウムで脱水し、KD 濃縮器で濃縮後、窒素ガスを吹き付けて乾固する(4)(5)。
⑧ これにジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 1mL を加えて溶解させ、これを、別に 10mL 容シリンジをセットしたフロリジルカートリッジカラムに負荷する（備考 1)。
⑨ KD 濃縮管は更にジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 1mL で洗浄し、フロリジルカートリッジカラムに負荷する。
⑩ ジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 10mL で展開し（負荷時の分も含めて）この画分は捨てる(6)。
⑪ 次いでアセトン（5vol%）を含むジクロロメタン溶液 6mL で対象物質を 10mL 容丸底型 KD 濃縮管(7)に溶出させ、窒素ガスを吹き付けて乾固する。

注(2) 底質試料は、3,000rpm で 10 分間遠心分離で脱水したものを使用する。

注(3) サロゲートの添加量は MS の感度により調整しても良い。抱合体分解処理を行わない場合は 17β－エストラジオール－2,4,16,16－d_4 のほうが 17β－エストラジオール－16,16,17－d_3 より好ましい（m/z 300 及び 227 への殆ど無視できるほど小さい)。抱合体分解処理を行う場合には、17β－エストラジオール－2,4,16,16－d_4 は塩酸／メタノールでの加熱により H－D 交換が起こるので使用しない。17β－エストラジオール－16,16,17－d_3 は塩酸／メタノールで加熱しても H－D 交換は起こらない(但し、m/z 227 はサロゲートからの寄与が大きく使用できない)。

注(4) 乾固する操作ではやりすぎによる揮発ロスに充分注意すること。アルミブロックによる加熱は内部が見えないので好ましくない。ヘヤードライヤーの使用のほうが好ましい。

注(5) 今回の調査では遊離のエストラジオール類のみを対象とし、抱合体分解処理は行わないこととした。その理由は抱合体分解処理により遊離体の生成率にについての情報が充分でないことによる。現在塩酸／メタノールや酵素による分解が検討されており、その結果を踏まえて今後検討することとした。

注(6) 対象 3 物質のうちエチニルエストラジオールが最初に 15mL 程度から溶出しはじめるので、最初の 10mL（負荷分も含めて）を捨てることにした。この操作を行わないと、底質試料では誘導体化反応がうまく進行しなかった。また、本操作によりクロマトグラムが著しく改善された。なお、ここで使用するフロリジルカートリッジは使用前の洗浄はしなくてよい。

注(7) 先の尖ったスピッツ型の KD 濃縮管を用いると次の誘導体化操作の窒素ガス吹き付けによる濃縮・乾固時に濃縮液が一ヶ所に集まり均一に乾燥できにくくなり、ジメチル誘導体の生成率のばらつきの原因になる。

b) 試験溶液の作製

① 乾固した試料に 1mol/L－NaOH／メタノール溶液(8)0.5mL を加え、50℃の湯浴にセットし、窒素ガスを吹き付けて充分乾固・乾燥する(9)。
② これにジメチル硫酸 0.5mL を加え、析出している固体部分にジメチル硫酸を接触させ、直ちにスパーテルを用いて KD 濃縮管の内面に付着している固形物をすりつぶす。
③ スパーテルを入れたままで約 30 分間室温に放置する(10)。
④ 1mol/L－KOH/エタノール溶液を 5mL の標線まで、水を 8mL の標線まで加え、栓をして 70℃

の湯浴に１時間浸してアルカリ分解を行う(11)。

⑤　室温に放冷後、内標準液（クリセン－d_{12} 0.0005μL/mL ヘキサン溶液 2.0mL）を加え、激しく振り混ぜて静置する。

⑥　別に、KD 濃縮管に小ロートをセットし、綿栓をした上に約 7g の硫酸ナトリウムを乗せておく。

⑦　パスツールピペットを用いてヘキサン層を採取し(12)、硫酸ナトリウムの上の全体に広がるようにしみ込ませる。

⑧　ヘキサン 5mL で溶出させ、窒素ガスを吹き付けて乾固する。

⑨　エーテル(15vol%)を含むヘキサン溶液 1mL を加え溶解させる。

⑩　これを 10mL シリンジをセットしたフロリジルカートリッジ(13)に負荷し、容器は少量のエーテル(15vol%)を含むヘキサン溶液で洗浄し、洗浄液もカートリッジに負荷する。

⑪　エーテル(15vol%)を含むヘキサン溶液で展開し、最初から（負荷時の分も含めて）の 8mL を微量用 KD 濃縮管に採取する。

⑫　窒素ガスを吹き付けて乾固し、10～50μL のヘキサンで容器内面を洗うようにして底部に溶かし込み(14)、試験溶液とする。

注(8)　共栓付き 50mL 容メスシリンダーに水酸化ナトリウム 2.0g を入れ、メタノールで 50mL とし、栓をして時々振り混ぜて溶解させる。使用時以外は栓をして水分が入らないようにしておく。

注(9)　溶媒のメタノールが揮散して無くなった時点から更に 15 分間通気して充分に乾燥させる。また、ボンベからの窒素ガスには、極めて微量ではあるが、水分が含まれていて充分に乾燥出来ず反応率が低くなることがある。（特に、梅雨期に製造されたものに著しい。）そこで窒素ラインの途中に 30cm 程度の過塩素酸マグネシウム管を接続して完全に脱水することが重要である。更に、温度コントロールも重要であり 50±2℃を保つこと。（温度が高くなるとエチニルエストラジオールのピークが小さくなる。）本分析法の精度は、この乾燥操作が極めて重要な位置を占めているので、窒素ガスの脱水、恒温槽の温度コントロール及び通気速度に充分配慮し、分析に使用する窒素吹き付け装置を用いて、乾燥時間と誘導体生成率の関係を検討し、その装置の乾燥時間を決めること。各ピークが最高値を示し（クリセン－d_{12} とのピーク面積比）、経時的に安定しているところを乾燥時間とする。通気速度は通常溶媒を濃縮する時よりも強くする。

注(10) 本反応はジメチル硫酸と接触すると瞬時に起こるが、固体の内部にジメチル硫酸がしみ込みにくいので、すりつぶして充分に接触させる。ジメチル硫酸は危険であるので絶対に皮膚に付けてはならない。もし、付着した場合は直ちに石鹸で洗うこと。

注(11) 固形物がある場合は、10 分程して内容物が暖まった状態で振り混ぜれば簡単に溶解する。

注(12) 全量を採取する必要はない。出来るだけ水が入らないように 80～90%採取する。きつく吸い上げると水が入りやすいのでゆっくり吸い上げる。

注(13) カートリッジは使用直前にエーテル(15vol%)を含むヘキサン溶液 10mL で洗浄して使用すること。また、開封後は直ちに乾燥剤の入った清浄なデシケーター内に保管すること。

注(14) 微量用 KD 濃縮管での窒素吹き付けによる 10～50μL までの濃縮では最後のほうで器壁に付着しやすいので、いったん乾固して、少量のヘキサンで器壁内面に付着したものを荒い落とすようにする。ヘキサン量は MS の感度に応じて目標検出限界を達成できるようにする。

c)　空試験溶液の作製

メタノール 60mL にサロゲート及び水 5mL を添加したものについて、試料と同様の処理をして

得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

(5)　測定

a)　GC/MS 測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ

カラム：溶融シリカキャピラリーカラム(内径0.2mm、長さ25m、液相膜厚0.52μm)
液相：5%　フェニルメチルシリコン
カラム温度：60℃(1min)→(20℃／min)→280℃(10min) (15)
注入口温度：260℃
注入法：スプリットレス法（1.5分後パージ、2μL注入）
キャリヤーガス：He　カラムヘッド圧　15psi

②　質量分析計

イオン化法：EI
電子加速電圧：70Ⅴ
イオン源温度：250℃
検出法：SIM検出法

③　測定イオン

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオンを表 6.11－1 に示す。

表6.11－1　測定イオン

化　合　物　名	測　定　イ　オ　ン	
	定　量　用	確　認　用
17α－エストラジオール	227	300
17β－エストラジオール	300	227
エチニルエストラジオール	227	324
17β－エストラジオール－d_3	303	
17β－エストラジオール－d_4	304	
クリセン－d_{12}	240	

b)　検量線(16)

標準混合液 A（各 1.0μg/mL アセトン溶液）を 0～50μL の範囲で段階的に採り、これらにサロゲート標準液（1.0μg/mL アセトン溶液）50μL を添加し(3)、窒素ガスを吹き付けて乾固する。以下試料溶液の調製の項で述べた方法によりジメチル誘導体化処理を行う。得られたヘキサン溶液は窒素ガスを吹き付けて 0.1～0.5mL まで濃縮する。この 2μL を GC/MS に注入し、各対象物質（ジメチル化物）とサロゲート物質とのピーク面積比から検量線を作成する。

c)　試料の測定

検量線作成後、空試験溶液、試験溶液及び添加回収試験溶液を注入して測定を行う。一定時間毎に検量線用の中間濃度の標準液を注入し、期待値の 15%以内の変動であることを確認する。もし、15%を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

注(15) GC カラムの条件は、17α－と 17β－エストラーゼ異性体が完全に分離するように設

定する。

注(16) 標準液を誘導体化した溶液は、一度作成すれば多数回使用できるように、10 倍量のレベルで調製することとした。従って最終処理液は 0.1～0.5mL となっている。このものは安定であり、冷蔵庫内に保管すれば半永久的に使用可能である。

d)　試料の同定

対象物質（ジメチル化物）の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値の±20%以内であれば(17)、物質が存在していると見なす。

e)　試料の定量

得られた各対象物質とサロゲートとのピーク面積比から検量線により検出量を求める。次に検出量、試料採取量等から、次式により試料中の濃度を計算する(18)。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

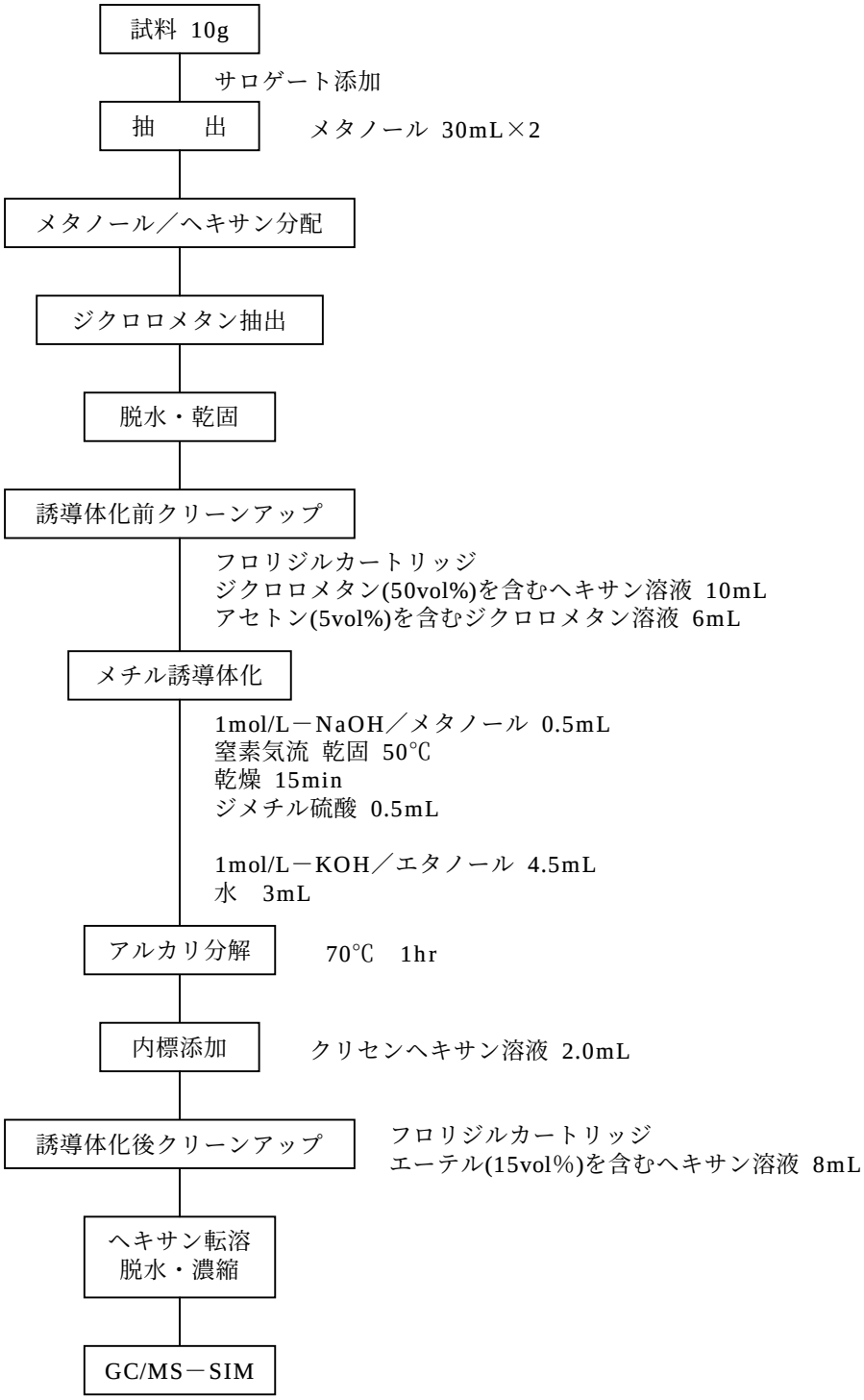
ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(17) 17α－エストラジオールの m/z 300 は、環境試料中に 17α－エストラジオールでないピークが認められるので、m/z 227 により定量すること。17β－エストラジオールの m/z227 のピーク面積には、サロゲートからの寄与があるので全く使用できない。

注(18) 内標準として使用したクリセン－d_{12}（m/z240）との比で定量すると過小に定量されることがある。これは、検量線用試験溶液ではクリセン－d_{12} のピークにテーリングが見られる（ピーク面積が小さくなっている）が、実試料ではマトリックス効果のためテーリングが解消され（ピーク面積が大きくなる）、一方対象物質及びサロゲートのジメチル誘導体のピークは両者共左右対称のきれいなピークを与えるためである。

備考：ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜上、一般に入手できるもの及び本分析法開発に使用したものを例示したが、これを推奨するものではない。これと同等または同等以上の品質・性能のものを用いてもよい。

(6)　分析法フローシート


試料 10g
サロゲート添加
抽　　出
メタノール 30mL×2
メタノール／ヘキサン分配
ジクロロメタン抽出
脱水・乾固
誘導体化前クリーンアップ
フロリジルカートリッジ
ジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液 10mL
アセトン(5vol%)を含むジクロロメタン溶液 6mL
メチル誘導体化
1mol/L－NaOH／メタノール 0.5mL
窒素気流 乾固 50℃
乾燥 15min
ジメチル硫酸 0.5mL
1mol/L－KOH／エタノール 4.5mL
水　3mL
アルカリ分解
70℃　1hr
内標添加
クリセンヘキサン溶液 2.0mL
誘導体化後クリーンアップ
フロリジルカートリッジ
エーテル(15vol%)を含むヘキサン溶液 8mL
ヘキサン転溶
脱水・濃縮
GC/MS－SIM

6.11.2　ペンタフルオロベンジル誘導体化・GC/NCI－MS 法

(1)　測定方法の概要

サロゲート物質を添加し、pH5 酢酸緩衝液(10vol%)を含むメタノール溶液で抽出した後、メタノール／ヘキサン分配により、脂質を除去した後、水に溶解し固相抽出で抽出した後、濃縮する。カラム等によるクリーンアップを行った後、ペンタフルオロベンジル誘導体化を行う。生成した誘導体をヘキサンで抽出し、フロリジルカラムで精製後、トリメチルシリル誘導体化を行う。これを、シリカゲルカラムにより精製し、ガスクロマトグラフ－負イオン化学イオン化質量分析法により定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**対象物質を含まないもの
b)　**2－プロパノール：**試薬特級
c)　**ヘキサン：**残留農薬分析用
d)　**アセトン：**残留農薬分析用
e)　**メタノール：**残留農薬分析用
f)　**エタノール：**残留農薬分析用
g)　**ジクロロメタン：**残留農薬分析用
h)　**酢酸エチル：**残留農薬分析用
i)　**硫酸ナトリウム：**残留農薬分析用
j)　**塩化ナトリウム：**残留農薬分析用
k)　**1mol/L－酢酸緩衝剤**
l)　**PFBB 溶液：**臭化ペンタフルオロベンジル 1g、18－クラウン 6－エーテル 1g を 2－プロパノールで溶かし 50mL としたもの（この溶液は冷暗所保存で 1 週間安定である）(1)
m)　**フロリジルミニカラム：**ここではウォーターズ社製　Sep－Pak Florisil を用いた。
n)　**C18 カートリッジカラム：**ここではウォーターズ社製　Sep－Pak Plus C18 を用いた。
o)　**GPC カラム：**ここでは昭和電工社製 EV－2000 を用いた。

トリメチルシリルイミダゾール

p)　**17α－エストラジオール、17β－エストラジオール、エチニルエストラジオール：**市販標準試薬
q)　**17β－エストラジオール－2,4,16,16－d4**
r)　**標準液(2)：**各対象物質の 1,000μg/mL のアセトン溶液を調製する。各標準液から、一定量を正確にはかり取り混合する。各対象物質濃度がそれぞれ 1μg/mL（標準混合液 A）0.1μg/mL（標準混合液 B）及び 0.01μg/mL（標準混合液 C）となるようにアセトンで希釈したものを、混合標準液とする。

17β－エストラジオール－2,4,16,16－d_4の 1,000μg/mL アセトン溶液を調製する。これを 0.1μg/mL となるようにアセトンで希釈したものを、サロゲート溶液とする。

注(1)　本試薬は毒性が懸念されるため取扱いに注意すること。PFBB は催涙性があるので、必ずドラフト内で操作をし、使用済の容器はドラフト内でアルカリ洗浄（KOH・メタノール溶液など）により PFBB を分解してから水洗すること。

注(2)　検量線用の標準液は、一度作成すれば多数回使用できるように、10 倍量のレベルで調製することとした。従って最終処理液は 2mL となっている。このものは安定であり、冷蔵庫内に保管すれば 1 ヵ月程度、使用可能である。

(3)　器具及び装置

a)　**ガクスロマトグラフ質量分析計（負イオン化学イオン化法で測定が可能なもの）**

b) **高速液体クロマトグラフ：**GPC による精製に用いる。
c) **パスツールピペット**
d) **超音波洗浄機：**底質試料からの抽出に用いる。
e) **遠心分離器：**底質試料の液固分離に用いる。
f) **ロータリーエバポレーター**
g) **窒素吹き付け装置：**試験溶液の濃縮・乾固及びアルカリ分解に用いる。

(4) 前処理操作

a) 前処理法

① 湿泥 10g[3]を 50mL の遠沈管にとり、サロゲートを添加し[4]、pH5 酢酸緩衝液(10vol%)を含むメタノール溶液 40mL を加え、30 分間振とう抽出後、2,000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄液を取る。
② 残渣には更にメタノール 40mL を加え、5 分間振とう抽出し、吸引ろ過する。
③ 遠沈管及び残渣を 20mL のメタノールで洗浄し、吸引ろ過する。
④ 上澄液とろ液を合わせ、これにメタノール飽和ヘキサン溶液 20mL を加え、振とう後、静置する。
⑤ メタノール層（下層）を、ロータリーエバポレーターで 40℃で 10mL 以下まで濃縮する。
⑥ これに水 200mL を加え超音波など用いて用いて均一に混合した後、C18 カートリッジカラムに通水する。
⑦ 水 5mL、ヘキサン 5mL でカートリッジカラムを洗浄後、メタノール 5mL で溶出し、10mL の遠沈管に受ける。
⑧ この溶出液に、窒素ガスを吹きつけ乾固する。
⑨ これを、下記に例示するいずれかの方法またはその組み合わせで精製を行う[5]。

(ⅰ) ジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 1mL で溶解し、あらかじめヘキサン 5mL で洗浄したフロリジルミニカラムに負荷する。遠沈管をジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液 1mL で洗い、洗浄液をフロリジルミニカラムに負荷する。更にジクロロメタン（50vol%）を含むヘキサン溶液で展開し、流出液 10mL を捨てる。次いでアセトン（5vol%）を含むジクロロメタン溶液 5mL を流しいれ、溶出液を 10mL の遠沈管に取る。窒素ガスを吹き付けて乾固する。[5−ⅰ]

(ⅱ) 10%メタノール水溶液 5mL に溶解し、C18 カートリッジカラムに通す。50%メタノール水溶液 5mL で展開し、流出液をすてる。次いでメタノール 6mL で溶出し、溶出液を 10mL の遠沈管に取る。窒素ガスを吹き付けて乾固する。[5−ⅱ]

(ⅲ) 対象成分が溶出する時間をあらかじめ検定してある GPC カラムに、溶離液に溶解した濃縮物を注入し、対象成分が溶出する部分を分取する。これを濃縮し、濃縮物を 10mL の遠沈管に移しいれ、窒素を吹き付けて乾固する。[5−ⅲ]

(ⅳ) その他の方法 [5−ⅳ]

注(3) 底質試料は、3,000rpm で 10 分間遠心分離し、脱水したものを使用する。水分含量を求めておくこと。

注(4) サロゲートの添加量は試料中濃度に応じて 1～5ng の範囲で添加する。塩酸／メタノールとの加熱によって抱合体を分解する場合には、17β－エストラジオール－16,16,17－d_3を使用すること。

注(5) 必要な場合に行う。十分な回収率が得られることをあらかじめ確認しておくこと。本方法では、メチル誘導体化のようにアルカリ分解が使用できないため、この段階で十分に精製をしておく必要がある。

(ⅰ) 対象 3 物質のうちエチニルエストラジオールが最初に 15mL 程度から溶出しはじめ

るので、最初の 10mL（負荷分も含めて）を捨てる。ここで使用するフロリジルカートリッジは使用前の洗浄はしなくてよい。

(ⅱ) メタノール 0.5mL に溶解した後、水 4.5mL を加えるとよい。カラムはメタノール 6mL､次いで 10%メタノール水溶液 10mL であらかじめコンディショニングしておく。

(ⅲ) GPC カラムには市販品がある。PAE－2000（Shodex）を用いアセトン（4.0mL/min）で溶離すると、対象成分は 16～18 分（16.9 分がピーク）付近に溶出する。PAE－2000（Shodex）を用い、シクロヘキサン(50vol%)を含む酢酸エチル溶液（4.0mL/min）で溶離すると、14～17 分（15.1～15.9 分がピーク）付近に溶出する。脂質や硫黄が除去できる。

(ⅳ) その他の方法には、TLC や HPLC を用いる方法がある。

b)　試験溶液の作製

①　乾固した試料に PFBB 誘導体化試薬 0.5mL 及び炭酸カリウム約 3mｇを加えた後、密栓をし、80℃で 30 分間加熱する。

②　冷却後、水 6mL、ヘキサン 2mL を加え、激しく振り混ぜて静置する。

③　パスツールピペットを用いてヘキサン層を採取し(6)、抽出を再度繰り返す。

④　ヘキサン抽出液を少量の硫酸ナトリウムをつめたカラムに通じ乾燥する。

⑤　容器とカラムをヘキサン 5mL で洗浄し、抽出液と合わせ、窒素ガスを吹き付け乾固する(7)。

⑥　これにヘキサン 1mL を加え溶解させ、あらかじめヘキサン 10mL で洗浄したフロリジルミニカラム(8)に負荷する。

⑦　容器は、少量のヘキサンで洗い、洗浄液をカートリッジに負荷する。

⑧　ヘキサン 5mL を流し、流出液を棄てる。

⑨　次いで、酢酸エチル（50vol%）を含むヘキサン溶液 5mL で展開し、溶出液を 10mL の遠沈管に採取し、窒素ガスを吹き付けて乾固する。

⑩　これにトリメチルシリルイミダゾール約 20μL を加え、遠沈管の内面を洗うようにして内容物と良く混合した後、室温で 30 分間放置する。

⑪　反応液にヘキサン 1mL を加え良く混合した後、シリカゲルミニカラムに添加する。(9)。

⑫　容器を少量のヘキサンで洗い再度カラムに添加する。

⑬　ヘキサンを流し、最初の流出液 5mL を捨てる。

⑭　次いで、酢酸エチル(10vol%)を含むヘキサン溶液 5mL を流し溶出液を 10mL の遠沈管に取る。

⑮　窒素を吹き付け乾固した後、ヘキサン 0.2mL に溶解し試験溶液とする。

c)　空試験溶液の作製

メタノール 60mL にサロゲート及び水 5mL を添加したものについて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(6)　全量を採取する必要はないが、出来るだけ水が入らないように 80～90%採取する。ゆっくり吸い上げると水が入り難い。

注(7)　乾固する操作ではやりすぎによる揮発ロスに注意すること。クラウンエーテルが残るので乾固した状態にはならない。

注(8)　カートリッジは使用直前にヘキサン 10mL で洗浄して使用すること。また、開封後は直ちに乾燥剤の入った清浄なデシケーター内に保管すること。

注(9)　白色結晶（イミダゾール）が生じるが分析上の問題とはならない。

(5)　測定

a)　GC/MS 測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ部

カラム：溶融シリカキャピラリーカラム(内径0.2mm、長さ25m、膜厚0.25μm)
液相：5%　フェニルメチルシリコン
カラム温度：150℃(1min)→(10℃／min)－300℃（10min）
注入口温度：260℃
注入法：スプリットレス法（1分後パージ、2μL注入）
キャリヤーガス：Heカラムヘッド圧　15psi
インターフェース温度：260℃

② 質量分析部

イオン化法：NCI（1pgの対象物質が十分に検出できるように、装置条件を設定する）
反応ガス：メタンまたはイソブタン
イオン源温度：150℃～250℃
検出法：SIM検出法

③ 測定イオン

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオンを表 6.11－2 に示す[10]。

表6.11－2

化　合　物　名	測定イオン	
	定量用	確認用
17α－エストラジオール	３４３	３４４
17β－エストラジオール	３４３	３４４
エチニルエストラジオール	３６７	３６８
17β－エストラジオール－d_4	３４７	３４８

b) 検量線[11]

① 標準混合液 A、B、C を 10mL の遠沈管に、それぞれ 500μL 計り採る。これらにサロゲート標準液（0.1μg/mL アセトン溶液）500μL を添加し、窒素を吹き付けて乾固する。

② 以下試験溶液の調製の項で述べた方法によりペンタフルオロベンジル誘導体化、トリメチルシリル化を行ったのち、シリカゲルカラムにより精製する。

③ 酢酸エチル（10vol%）を含むヘキサン溶液で溶出される画分を、窒素を吹き付けて乾固した後、ヘキサン 2mL で溶解する。

④ 標準液中のサロゲート物質の濃度が試験溶液中に含まれるサロゲート物質の濃度にほぼ等しくなるように更に希釈し、この 2μL を GC/MS に注入し、各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から検量線を作成する。

c) 試料の測定

① 検量線作成後、空試験溶液及び試験溶液を注入して測定を行う。

② 一定時間毎に検量線用の中間濃度の試験溶液を注入し、期待値の±15%以内の変動であることを確認する。

③ もし、15%を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

注(10) 表 6.12－2 の確認イオンは、脱 TMSO のフラグメントが生成するイオン化条件であれば、それぞれ、定量イオン－90（17α－エストラジオールと 17β－エストラジオールは、m/z 253 エチニルエストラジオールは、m/z 277、サロゲートは m/z 257）を選

択できる。エストロンを測定する場合には、定量イオン 269、確認イオン 270 を使用できる。エストリオールでは、定量イオン m/z 431、確認イオン m/z 432 などを使用できる。

注(11) 混合標準、サロゲート及び内標準液の濃度は使用する試料の濃度に合わせて調製することが望ましい。

d)　同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

e)　定量

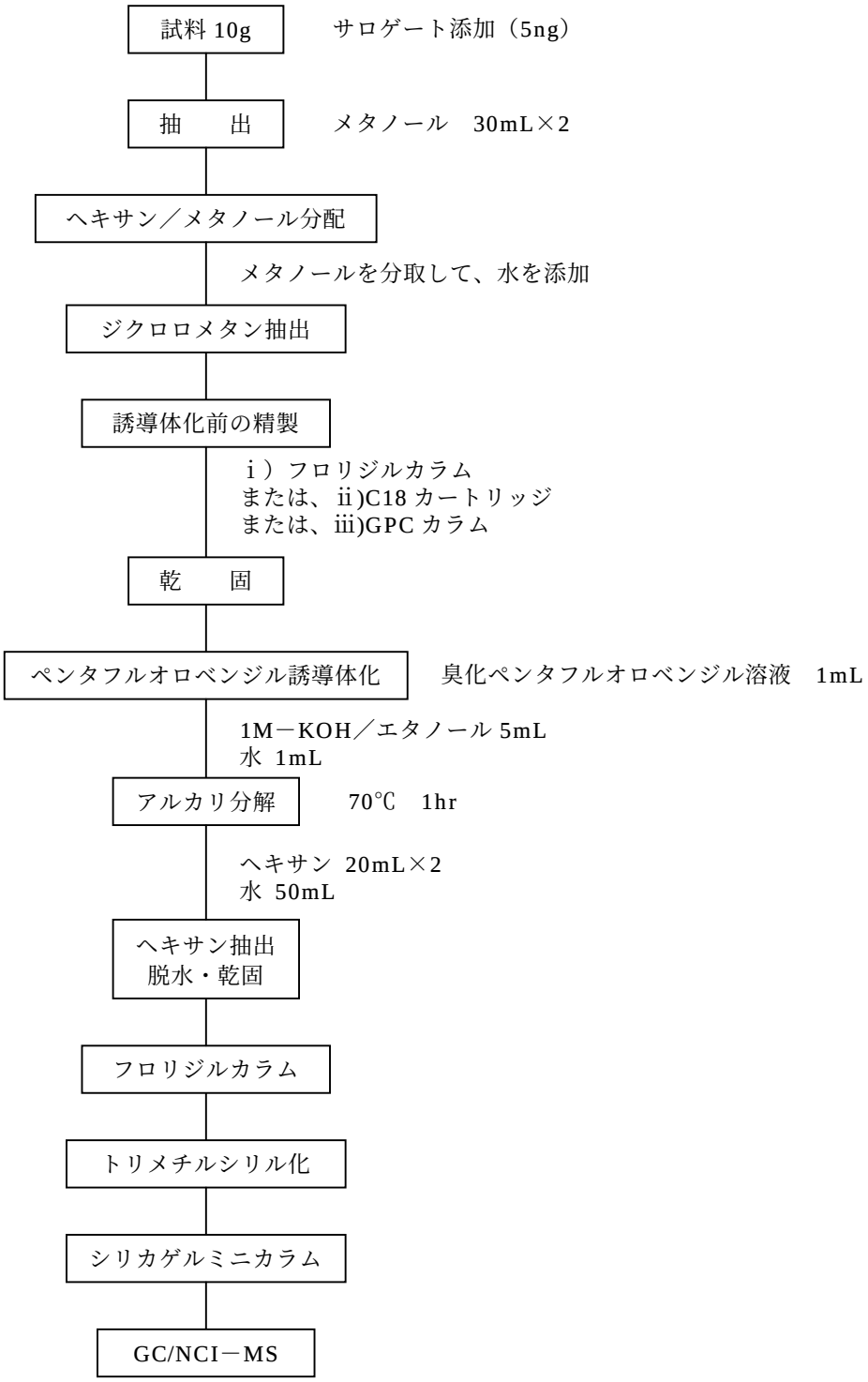
得られた各対象物質とサロゲートとのピーク面積比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

備考：ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜上、一般に入手できるものを例示したが、これを推奨するものではない。これと同等または同等以上の品質・性能のものを用いても良い。

(6)　分析フローシート


試料 10g
サロゲート添加（5ng）
抽　　出
メタノール　30mL×2
ヘキサン／メタノール分配
メタノールを分取して、水を添加
ジクロロメタン抽出
誘導体化前の精製
ⅰ）フロリジルカラム
または、ⅱ)C18 カートリッジ
または、ⅲ)GPC カラム
乾　　固
ペンタフルオロベンジル誘導体化
臭化ペンタフルオロベンジル溶液　1mL
1M－KOH／エタノール 5mL
水 1mL
アルカリ分解
70℃　1hr
ヘキサン 20mL×2
水 50mL
ヘキサン抽出
脱水・乾固
フロリジルカラム
トリメチルシリル化
シリカゲルミニカラム
GC/NCI－MS

Ⅲ　溶出試験

1.　溶出率の算定法

溶出率(%)は次式で求めるものとする。

$$\text{溶出率} \quad = \quad \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

W_1：溶出試験に使用した分析試料中の有害物質量（μg）

W_2：溶出試験に使用した混合液の体積に相当する溶出液中に含まれる有害物質量(μg)

2.　総水銀

(1)　概要

この試験は乾燥固形分当たり総水銀含有量 10 mg/kg 以上のものについて適用する。

(2)　試薬

昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 号(1)(平成 12 年 3 月 29 日第 22 号改正)付表 1 総水銀の測定方法の 1 試薬に準ずる。

注 1)　以下「告示」という。

(3)　器具及び装置

告示付表 1 総水銀の測定方法の 2 器具及び装置に準ずる。

(4)　試験溶液の調製

a)　混合液中に含まれる乾燥固形分の質量と混合液の体積との比(g/mL)が 3/100 になるようにし、かつ混合液量が 500mL 以上になるように、Ⅱ4.1 の湿試料をとり(2)、水を加えて混合液を調製する。調製する容器は測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

b)　室温において 4 時間連続して、かき混ぜまたは振り混ぜる。

c)　**約 30 分間放置した後、ろ紙５種Ｃを用いてろ過し、ろ液（溶出液）を試験溶液とする。**

注 2)　試料は、混合液の体積の約 2 倍の容量の容器にとる。容器は、水銀の溶出や吸着のない材質で、密栓ができる形のものを用いる。

(5)　操作

a)　試験溶液について、告示付表 1 総水銀の測定方法の 4 試験操作及び 5 検量線の作成に準じて行い、溶出液に含まれる水銀量を求める。

b)　(4)a)で使用した試料（湿試料）中の水銀量(3)と(a)で求めた溶出液中に含まれる水銀量とから、１．溶出率の算出法にしたがって水銀の溶出率を計算する。

注 3)　分析試料の水銀濃度が乾燥試料当たりの濃度で示されている場合は、次式にしたがって質試料当たりの濃度に換算した後、使用した分析試料（湿試料）中の水銀量を算出する。

$$\text{Hg(mg / kg･湿試料)} = \text{Hg(mg / kg･乾燥試料)} \times \frac{100 - W}{100}$$

ここで、W：分析試料（湿試料）の乾燥減量(%)